



**Joana Marcelino  
Pinheiro**

**Formulação de Betumes da Refinaria de Matosinhos**





**Joana Marcelino  
Pinheiro**

## **Formulação de Betumes da Refinaria de Matosinhos**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Doutor Artur Jorge de Faria Ferreira, Professor Coordenador da Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Águeda, do Doutor Carlos Manuel Santos Silva, Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e do Dr. Jorge Correia Ribeiro, Responsável pelo Laboratório da Refinaria de Matosinhos da Galp Energia.



*Aos meus pais, pilares da minha vida...*



## **o júri**

presidente

**Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Inês Purcell de Portugal Branco**  
professora auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

**Prof. Dr. Artur Jorge de Faria Ferreira**  
professor coordenador da Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Águeda

**Prof. Dr. Carlos Manuel Santos Silva**  
professor auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

**Dr. Jorge Correia Ribeiro**  
responsável pelo Laboratório da Refinaria de Matosinhos da Galp Energia

**Prof. Dr. Fernando Gomes Martins**  
professor auxiliar do Departamento de Engenharia Química da Universidade do Porto





## **agradecimentos**

Aos meus orientadores, Professor Artur Ferreira, Professor Carlos Silva e Dr. Jorge Ribeiro, pelo apoio e orientação prestada na execução deste trabalho e pela disponibilidade demonstrada.

Ao Prof. Artur Silva pelo auxílio na interpretação dos resultados de RMN e ao Dr. Filipe Paz, pela disponibilização do microscópio ótico.

Um especial obrigado aos meus pais, irmão, cunhada e sobrinhos, pelo enorme apoio e carinho que sempre me deram, e por terem tornado tudo isto possível.

Aos meus colegas de curso, pelos bons momentos que passámos e pelas experiências que partilhámos. Um especial agradecimento à minha cara amiga Helena Passos, companheira de muitas horas ao longo destes cinco anos.

Uma palavra de apreço à Catarina Varanda, à Sandra Silva e ao Nuno Gama, pela amizade demonstrada e por estarem sempre disponíveis para me ajudar neste trabalho.

O meu obrigado aos colaboradores do Laboratório da Refinaria de Matosinhos que me auxiliaram enquanto lá estive, nomeadamente à Rita Valença, ao Jorge Monteiro, à Márcia Silva, ao Sr. Alberto Castro, e a todos os restantes analistas e chefes de turno.

## palavras-chave

Betume, resíduo de *visbreaker*, ácido polifosfórico, formulação, caracterização, ressonância magnética nuclear, microscopia ótica

## resumo

No presente trabalho foi avaliada a introdução de resíduos de *visbreaker* da Refinaria de Matosinhos no fabrico de betumes, recorrendo à preparação laboratorial de diversas formulações e sua caracterização, a fim de verificar se cumpriam as especificações de mercado em termos de parâmetros como a penetração, temperatura de amolecimento, índice de penetração, temperatura de *Fraass*, resistência ao envelhecimento, viscosidade cinemática e ductilidade. Adicionalmente, averiguou-se o efeito da adição de ácido polifosfórico (APF) em algumas das formulações de betume preparadas. Parte das formulações foram ainda observadas ao microscópio ótico e caracterizadas por ressonância magnética nuclear de próton e de fósforo.

Os resultados obtidos indicam que o resíduo de *visbreaker* do crude *Roncador* (RVB *Roncador*) pode ser utilizado no fabrico de betumes de diferentes *grades*. As formulações que cumpriram as especificações apresentam, em termos de composição, resíduo asfáltico (RA) + 0,8% APF (betume 10/20), 70% RA + 30% RVB *Roncador* (betume 35/50), e 60% RA + 40% RVB *Roncador* + 0,8% APF (betume 50/70). A produção de betumes 160/220 aparenta também ser possível utilizando este resíduo de *visbreaker*.

A atuação do APF, em termos de alteração da penetração, mostrou ser mais notória no resíduo de vácuo (RV) e no RVB *Roncador*, enquanto que, no tocante à variação da temperatura de amolecimento, mostrou ser mais evidente no RA.

A observação de algumas amostras de betume ao microscópio ótico permitiu detetar a existência de material insolúvel nas formulações contendo RVB *Roncador*. Os resultados mostram também que o APF promove a formação desse material nas formulações contendo resíduo de *visbreaker*. Adicionalmente, foi verificado que o APF torna os betumes menos suscetíveis ao envelhecimento, sobretudo os que contêm resíduo de *visbreaker*.

Relativamente ao método utilizado para separar o betume nas suas frações SARA (ASTM D 2007-11), constatou-se que fornece resultados pouco fiáveis.

Os resultados obtidos por  $^1\text{H}$  RMN não revelaram diferenças significativas na composição química das amostras de betume analisadas, mas indicaram que o APF provoca no material a clivagem das ligações entre carbonos  $\alpha$  e  $\beta$ , ocorrendo a ligação de hidrogénios e/ou de anéis aromáticos aos carbonos  $\alpha$ . O ácido parece ainda provocar alguma condensação aromática no betume.

Por fim, as análises de  $^{31}\text{P}$  RMN evidenciaram que ocorre reação entre o APF e o betume, e que a adição de RVB ao RA, bem como a utilização de 2% de APF introduzem pequenas alterações nos espetros, corroborando as diferenças observadas nas propriedades macroscópicas das formulações de betume.



## keywords

Bitumen, visbreaker residue, polyphosphoric acid, formulation, characterization, nuclear magnetic resonance, optical microscopy

## abstract

In this work it was tested the applicability of some visbreaker residues of the Refinery of Matosinhos in the manufacturing of bitumens. Accordingly, various formulations were prepared and characterized, in order to confirm if they met market specifications in terms of penetration, softening point, penetration index, Fraass breaking point, aging resistance, kinematic viscosity and ductility. Additionally, it was analyzed the effect of the polyphosphoric acid (PPA) upon some prepared bitumen formulations. Some of them were also observed in an optical microscope and were characterized by proton and phosphorous nuclear magnetic resonance.

The results obtained show that the visbreaker residue from the crude oil *Roncador* (*Roncador* VBR) can be used in the production of different penetration grade bitumens. It was verified that the formulations containing asphaltic residue (AR) + 0.8% PPA (10/20 bitumen), 70% AR + 30% *Roncador* VBR (35/50 bitumen) and 60% AR + 40% *Roncador* VBR + 0.8% PPA (50/70 bitumen) satisfy the market specifications. The production of 160/220 penetration grade bitumens seems also possible with this visbreaker residue.

The effect of PPA, in terms of penetration modification, showed to be more notorious in the vacuum residue (VR) and in the *Roncador* VBR, whereas, regarding the softening point variation, showed to be more notorious in the AR. The existence of insoluble material in the formulations containing *Roncador* VBR was observed in an optical microscope. The addition of PPA to bitumens containing visbreaker residue seems also to promote the formation of this material. Besides, it was verified that PPA reduces bitumens aging susceptibility, especially of those containing visbreaker residue.

The method adopted to separate the bitumen into four SARA fractions (ASTM D 2007-11) showed to produce poor reliability results.

The results obtained by  $^1\text{H}$  NMR did not evidence significant differences in the chemical composition of the bitumen samples analyzed, but suggested that PPA favors the cleaving of the bonds between  $\alpha$  and  $\beta$  carbons, leading to the linkage of hydrogens and/or aromatic rings to the  $\alpha$  carbons. PPA seems also to promote some aromatic condensation in bitumen.

Finally, the  $^{31}\text{P}$  NMR analysis indicated that PPA reacts with bitumen, and that the addition of visbreaker residue to asphaltic residue, as well as the use of 2% PPA, introduces small changes in the spectrums, corroborating the differences observed in the macroscopic properties of the bitumen formulations.



## Índice Geral

<b>1. Âmbito do trabalho e objetivos .....</b>	<b>1</b>
<b>2. Revisão bibliográfica .....</b>	<b>3</b>
2.1. Betume: factos, números e aplicações .....	3
2.2. Constituição e propriedades químicas do betume .....	5
2.3. Influência das frações SARA na estabilidade coloidal, na estrutura e nas propriedades do betume.....	9
2.4. Envelhecimento do betume.....	12
<b>3. Formulação de betumes .....</b>	<b>15</b>
3.1. O processo de viscorredução ( <i>visbreaking</i> ) .....	15
3.2. Modificação do betume com ácido polifosfórico (APF).....	18
<b>4. Refinaria de Matosinhos.....</b>	<b>21</b>
4.1. Fábrica de Óleos Base – produção de betumes.....	21
4.2. O processo de viscorredução .....	22
<b>5. Ensaios laboratoriais e técnicas de caraterização utilizadas .....</b>	<b>25</b>
5.1. Penetração (EN 1426) .....	26
5.2. Temperatura de amolecimento (EN 1427) .....	27
5.3. Índice de penetração (EN 12591) .....	28
5.4. Temperatura de <i>Fraass</i> (EN 12593) .....	29
5.5. Viscosidade cinemática a 135°C (EN 12595).....	30
5.6. Ductilidade (ASTM D 113) .....	31
5.7. Resistência ao envelhecimento - Método RTFOT (EN 12607-1).....	32
5.8. Fracionamento do betume – análise SARA.....	33
5.9. Técnicas de caraterização utilizadas.....	37
<b>6. Análise e discussão dos resultados obtidos .....</b>	<b>39</b>
6.1. Caraterização laboratorial dos resíduos e das formulações de betume .....	39
6.2. Efeito do ácido polifosfórico nas propriedades do betume .....	47
6.3. Resultados obtidos das análises SARA.....	54
6.4. Resultados obtidos da espectroscopia de ressonância magnética nuclear .....	56
<b>7. Conclusões e Trabalho Futuro.....</b>	<b>67</b>

<b>8. Bibliografia .....</b>	<b>71</b>
<b>Anexo A - Método ASTM D 2007-11.....</b>	<b>77</b>

## Índice de Tabelas

Tabela 1: Composição elementar e massa molar média do betume.....	5
Tabela 2: Composição elementar e massa molar média dos saturados do betume. ....	6
Tabela 3: Composição elementar e massa molar média dos aromáticos do betume. ....	7
Tabela 4: Composição elementar e massa molar média das resinas do betume.....	8
Tabela 5: Composição elementar e massa molar média das asfaltenas do betume.....	9
Tabela 6: Capacidade mundial de processamento de resíduos de petróleo por viscorredução, em Mt/ano (Dados de 1998). ....	16
Tabela 7: Constituição química de um resíduo de vácuo sujeito ao processo de <i>visbreaking</i> , e do respectivo efluente. ....	17
Tabela 8: Intervalo de temperaturas utilizado para aquecer os resíduos e betumes em estudo. ..	26
Tabela 9: Eluentes e adsorventes utilizados para separar os maltenos na análise SARA.....	35
Tabela 10: Resultados da caracterização laboratorial do resíduo asfáltico, do resíduo de <i>visbreaker Roncador</i> , do resíduo de <i>visbreaker Kole</i> e do resíduo de vácuo. ....	42
Tabela 11: Resultados obtidos para as formulações de betume 10/20.....	43
Tabela 12: Resultados obtidos para as formulações de betume 35/50.....	44
Tabela 13: Resultados obtidos para as formulações de betume 50/70.....	45
Tabela 14: Resultados obtidos para as formulações de betume 160/220. ....	46
Tabela 15: Efeito do ácido polifosfórico (APF) nalgumas propriedades do betume. ....	47
Tabela 16: Efeito do ácido polifosfórico no envelhecimento do betume.....	54
Tabela 17: Resultados da análise SARA com indicação do rácio resinas/asfaltenas e do $I_c$ . ....	55
Tabela 18: Resultados obtidos por $^1\text{H}$ RMN para alguns resíduos em estudo.....	58
Tabela 19: Resultados obtidos por $^1\text{H}$ RMN para os saturados, aromáticos e resinas do resíduo de vácuo e do resíduo de <i>visbreaker Roncador</i> . ....	59
Tabela 20: Resultados obtidos por $^1\text{H}$ RMN para algumas formulações de betume em estudo.....	60





## Índice de Figuras

Figura 1: Estimativa do consumo mundial de betume em Mt/ano (Dados de 2007).....	4
Figura 2: Evolução do consumo de betume na Europa e concretamente em Espanha e Portugal, entre 2008 e 2010. ....	4
Figura 3: Representação de alguns grupos funcionais naturalmente presentes no betume. ....	6
Figura 4: Exemplos de moléculas da fração de saturados do betume.....	6
Figura 5: Exemplos de moléculas da fração de aromáticos do betume. ....	7
Figura 6: Exemplo de uma molécula da fração de resinas do betume. ....	8
Figura 7: Exemplo de uma molécula da fração de asfaltenas do betume. ....	8
Figura 8: Esquema simplificado da distribuição dos constituintes do betume em micelas. ....	9
Figura 9: Representação esquemática da estrutura de betumes SOL (A) e GEL (B).....	10
Figura 10: Grupos funcionais formados aquando do envelhecimento oxidativo do betume. ....	13
Figura 11: Exemplos de estruturas de resinas e asfaltenas: 1- resinas antes do <i>visbreaking</i> , 2- resinas após <i>visbreaking</i> , 3- asfaltenas antes do <i>visbreaking</i> , 4-asfaltenas após <i>visbreaking</i> . ....	16
Figura 12: Fórmula química do ácido polifosfórico.....	18
Figura 13: Mecanismo proposto para a atuação do ácido polifosfórico no betume.....	19
Figura 14: Esquema do processo de fabrico dos betumes da Refinaria de Matosinhos (por simplicidade, estão apenas representadas as linhas conducentes ao betume). ....	21
Figura 15: Esquema sucinto da unidade de destilação a vácuo e da unidade de <i>visbreaking</i> da Fábrica de Combustíveis da Refinaria de Matosinhos (Legenda: LVGO – Gasóleo de vácuo leve; HVGO – Gasóleo de vácuo pesado; GO VB – Gasóleo de <i>visbreaker</i> ; Res. VB – Resíduo de <i>visbreaker</i> ).....	23
Figura 16: Unidade de mistura usada na preparação de betumes. ....	25
Figura 17: Taça com amostra para o ensaio de penetração. ....	27
Figura 18: Penetrómetro utilizado na medição da penetração. ....	27
Figura 19: Anéis metálicos com betume para medir a temperatura de amolecimento.....	27
Figura 20: Determinação da temperatura de amolecimento (A - Início; B - Fim).....	28
Figura 21: Lâminas contendo betume para determinação do ponto de quebra.....	29
Figura 22: Lâmina contendo a amostra sobre a placa fria para determinação do ponto de quebra.. ....	29
Figura 23: Aparelhos para determinação da temperatura de <i>Fraass</i> (A- automático, B- manual). ....	30
Figura 24: Viscosímetro <i>Cannon-Fenske</i> com marcas assinaladas.....	30
Figura 25: Viscosímetro contendo a amostra de betume, no banho viscosimétrico. ....	31

Figura 26: Molde contendo betume para determinação da ductilidade.....	31
Figura 27: Amostra de betume no ductilómetro, sujeita a uma elongação gradual. ....	32
Figura 28: Frasco contendo betume para o ensaio RTFOT. ....	32
Figura 29: Forno RTFOT contendo os frascos com amostras de betume no carrossel interior.....	33
Figura 30: Esquema-resumo da técnica utilizada para fracionar o betume. ....	34
Figura 31: Coluna preparada para o fracionamento dos maltenos na análise SARA.....	35
Figura 32: Aspeto das asfaltenas (A), resinas (B), saturados (C) e aromáticos (D) recolhidos na análise SARA.....	36
Figura 33: Resíduo asfáltico observado ao microscópio ótico.....	49
Figura 34: Formulação contendo RA + 0,8% APF observada ao microscópio ótico.....	49
Figura 35: Imagem obtida por microscopia ótica da formulação contendo 70% RA + 30% RVB <i>Roncador</i> . ....	50
Figura 36: Imagem obtida por microscopia ótica da formulação contendo 70% RA + 30% RVB <i>Roncador</i> + 0,8% APF. ....	50
Figura 37: Imagem obtida por microscopia ótica da formulação contendo 70% RA + 30% RVB <i>Roncador</i> + 2% APF.....	51
Figura 38: Formulação contendo 60% RA + 40% RVB <i>Roncador</i> observada ao microscópio ótico. ....	52
Figura 39: Formulação contendo 60% RA + 40% RVB <i>Roncador</i> + 0,8% APF observada ao microscópio ótico. ....	52
Figura 40: Espectro de $^1\text{H}$ RMN obtido para a mistura RA + 0,8% APF. Os espectros das restantes formulações e resíduos são semelhantes ao apresentado. ....	56
Figura 41: Espectro de $^1\text{H}$ RMN das resinas do RVB <i>Roncador</i> . Na ampliação, o pico mais intenso pertence ao clorofórmio deuterado, enquanto que os restantes podem ser atribuídos, muito provavelmente, à presença de tolueno na amostra. ....	62
Figura 42: Espectro de $^{31}\text{P}$ RMN do ácido polifosfórico utilizado no presente trabalho. ....	65
Figura 43: Espectros de $^{31}\text{P}$ RMN das formulações com RA + 0,8% APF (-), 60% RA + 40% RVB <i>Roncador</i> + 0,8% APF (-), 70% RA + 30% RVB <i>Roncador</i> + 0,8% APF (-) e 70% RA + 30% RVB <i>Roncador</i> + 2% APF (-). ....	66
Figura A-1: Resultado do teste da mancha efetuado aos maltenos do resíduo de vácuo.....	77
Figura A-2: Espectros obtidos na monitorização da eluição dos saturados da amostra 60% RA + 40% RVB <i>Roncador</i> + 0,8% APF. ....	78
Figura A-3: Espectro obtido para a parafina 65/68 na gama do UV.....	79
Figura A-4: Espectro obtido para a cera microcristalina na gama do UV. ....	79

Figura A-5: Espectros obtidos na monitorização da eluição dos aromáticos da formulação contendo 70% RA + 30% RVB <i>Roncador</i> .....	80
Figura A-6: Espectro, na gama do UV, do óleo <i>Bright Stock</i> . ....	81
Figura A-7: Espectro do extrato do DAO, na gama do UV. ....	81



## Lista de Abreviaturas e Acrónimos

Abreviatura/Acrónimo	Designação
APETRO	Associação Portuguesa de Empresas Petrolíferas
APF	Ácido Polifosfórico
ASTM	Sociedade Americana para Testes e Materiais (do inglês <i>American Society for Testing and Materials</i> )
CEN	Comité Europeu de Normalização
DAO	Óleo Desasfaltado (do inglês <i>Deasphalted Oil</i> )
EN	Norma Europeia (do inglês <i>European Norm</i> )
FID	Detetor de ionização por chama (do inglês <i>Flame Ionization Detector</i> )
FOB	Fábrica de Óleos Base
GO VB	Gasóleo de <i>Visbreaker</i>
HVGO	Gasóleo de Vácuo Pesado (do inglês <i>Heavy Vacuum Gas Oil</i> )
LVGO	Gasóleo de Vácuo Leve (do inglês <i>Light Vacuum Gas Oil</i> )
RA	Resíduo Asfáltico
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RTFOT	Ensaio do Filme Fino Rotativo num Forno (do inglês <i>Rolling Thin Film Oven Test</i> )
RV	Resíduo de Vácuo
RVB	Resíduo de <i>Visbreaker</i>
SARA	Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenas
TLC	Cromatografia de Camada Fina (do inglês <i>Thin Layer Chromatography</i> )

(Continua na página seguinte)

TMS

Tetrametilsilano

UV

Ultravioleta

## Lista de Símbolos

Símbolo	Designação	Unidades
$I_c$	Índice Coloidal	adimensional
$IP$	Índice de Penetração	adimensional
$k$	Constante de calibração do viscosímetro <i>Cannon-Fenske</i>	cSt/s
$m_{\text{amostra}}$	Massa de amostra utilizada na análise SARA	g
$m_{\text{maltenos}}$	Massa de maltenos obtida na análise SARA	g
$m_{\text{resinas}}$	Massa de resinas obtida na análise SARA	g
$m_{\text{saturados}}$	Massa de saturados obtida na análise SARA	g
$M_n$	Massa molar média	g/mol
$m_0$	Massa do frasco usado para determinação da variação de massa no RTFOT	g
$m_1$	Massa do frasco contendo amostra antes do RTFOT, para determinação da variação de massa	g
$m_2$	Massa do frasco contendo amostra após RTFOT, para determinação da variação de massa	g
$P$	Penetração	dmm
$P_{\text{retida}}$	Penetração retida	%
$P_{\text{RTFOT}}$	Penetração após RTFOT	dmm
$t$	Tempo	s

(Continua na página seguinte)



$T_{\text{amol}}$	Temperatura de amolecimento	°C
$T_{\text{amol,RTFOT}}$	Temperatura de amolecimento após RTFOT	°C
$T_{\text{Fraass}}$	Temperatura de <i>Fraass</i>	°C
$T_p$	Temperatura do ensaio de penetração	°C
$\Delta m$	Variação de massa no RTFOT	%
$\Delta T_{\text{amol}}$	Aumento da temperatura de amolecimento no RTFOT	°C
$\nu$	Viscosidade cinemática	cSt

## 1. Âmbito do trabalho e objetivos

A Galp Energia tem vindo a realizar investimentos significativos nas Refinarias de Sines e Matosinhos com o intuito de, por um lado, aumentar a produção de gasóleo em Portugal e, por outro, aumentar a produção e a qualidade dos seus betumes.

Para aumentar a produção de gasóleo, foi implementada na Refinaria de Matosinhos uma unidade de destilação a vácuo e uma unidade de viscorredução (*visbreaking*). A unidade de destilação a vácuo produz gasóleo de vácuo pesado (HVGO), que é posteriormente encaminhado para alimentar o *hidrocracker* da Refinaria de Sines, gasóleo de vácuo leve (LVGO) e um resíduo de elevada viscosidade que alimenta o *visbreaking*. Por sua vez, na unidade de *visbreaking*, o resíduo de vácuo é convertido em produtos mais leves, como gases, nafta e gasóleo de *visbreaker*, obtendo-se ainda um resíduo de *visbreaker* quimicamente estável, que é utilizado, atualmente, na produção de fuelóleo. No entanto, as restrições ambientais e a disponibilidade de outro tipo de combustíveis (como gás natural) têm contribuído para a diminuição das necessidades de mercado em termos de fuelóleo. Deste modo, a utilização do resíduo de *visbreaker* na produção de betumes constitui uma solução mais rentável para a empresa, para além de contribuir para a concretização do segundo objetivo da Galp Energia mencionado atrás.

Assim, o presente trabalho surge, precisamente, com o intuito de averiguar a possibilidade de utilização do resíduo de *visbreaker* no fabrico de betumes, através da preparação laboratorial de diversas formulações e sua caracterização, de forma a verificar se cumprem as especificações de mercado.

O ácido polifosfórico tem vindo a ser muito utilizado para modificar os betumes, uma vez que melhora as propriedades destes materiais. No caso particular da Galp Energia, a adição do ácido permitiu que os betumes passassem a cumprir as especificações do mercado espanhol, o que não se verificava até então de forma sistemática. Assim, neste trabalho pretende-se também averiguar o efeito do ácido polifosfórico nas propriedades finais das formulações preparadas, inferindo, se possível, o comportamento destes betumes nas aplicações futuras.



## 2. Revisão bibliográfica

Neste capítulo efetua-se uma revisão dos aspetos teóricos que suportam o trabalho desenvolvido no âmbito da presente tese. Inicialmente, faz-se referência a alguns factos e números importantes no que toca ao consumo de betumes, salientando-se também as aplicações práticas destes materiais. Para além disso, expõe-se ainda informação alusiva à constituição, propriedades, estabilidade, estrutura e envelhecimento dos betumes.

### 2.1. Betume: factos, números e aplicações

O betume é um material produzido a partir das frações mais pesadas do petróleo. Habitualmente, consiste no resíduo proveniente da destilação a vácuo do crude<sup>1</sup>, embora possa também obter-se por mistura de diferentes resíduos de petróleo provenientes de outros processos da refinaria. Este material consiste numa mistura de hidrocarbonetos, que à temperatura ambiente se apresenta como um líquido muito viscoso [1]. Normalmente, o betume representa entre 20 e 50% (m/m) do crude [2].

Referências históricas indicam que o betume é um dos materiais de construção mais antigos utilizados pelo Homem, havendo até referências bíblicas do seu uso na construção da Arca de Noé e da Torre de Babel. A primeira menção ao uso de betume para construção de estradas, refere-se à época do rei da Babilónia, Nabupolasar (625-604 a.C.). Portanto, desde há muito que são apreciadas as características deste material, nomeadamente as suas propriedades adesivas, de impermeabilização e de preservação [3].

O betume pode ser obtido diretamente na natureza por exploração de reservas, sendo a sua formação natural resultado da ação de bactérias anaeróbias sobre organismos de plâncton marinho, e da ação combinada da pressão e da temperatura [1]. Das reservas naturais existentes no planeta, salientam-se: 1) os rios de asfalto, sendo um dos mais conhecidos localizado em Trindade e Tobago; 2) as rochas de asfalto, isto é, betume impregnado em rochas, cujas mais importantes reservas se encontram na Europa, nomeadamente em *Val de Travers* (Suíça); 3) as areias betuminosas, que não são mais do que grandes depósitos de areias saturadas com betume e água, cuja maior reserva se situa no Canadá [1, 4, 5].

Em meados do ano de 1910, com o surgimento da tecnologia de destilação a vácuo, que tornou possível a obtenção de betume a partir do crude, o uso de betume natural começou a

---

<sup>1</sup> Os betumes produzidos a partir do resíduo de vácuo, sem qualquer tratamento prévio de oxidação ou tratamento químico, são vulgarmente designados por betumes *straight-run*.

decair [6]. Assim, uma vez que a extração e refinação de betume destas reservas requer tecnologias mais dispendiosas, nos dias de hoje ele é quase exclusivamente obtido por refinação de petróleo [7]. Para obter betumes que cumpram as especificações impostas, são vulgarmente utilizados petróleos ditos pesados (densidade superior a 0,9), embora algumas refinarias tenham como prática comum a mistura de diferentes crudes para produzir betumes com qualidade [2].

O consumo de betume a nível mundial rondava, em 2007, 102 Mt/ano, sendo a América do Norte o maior consumidor (Figura 1) [2].

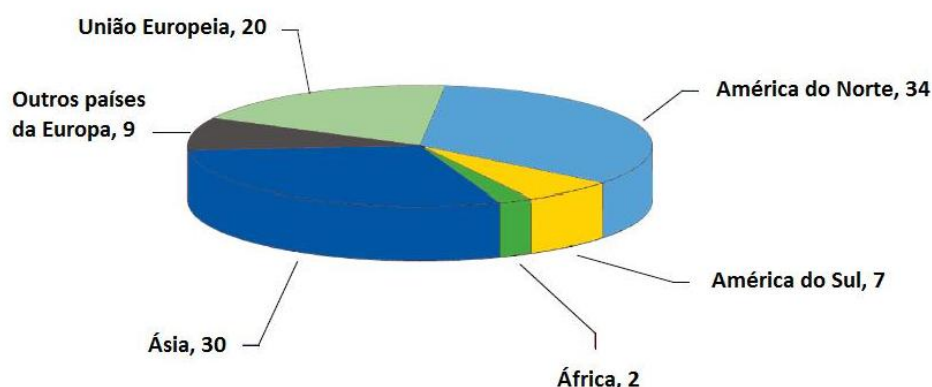


Figura 1: Estimativa do consumo mundial de betume em Mt/ano (Dados de 2007)[2].

A Figura 2 representa a evolução aproximada do consumo de betume na Europa e concretamente em Espanha e em Portugal, entre 2008 e 2010.

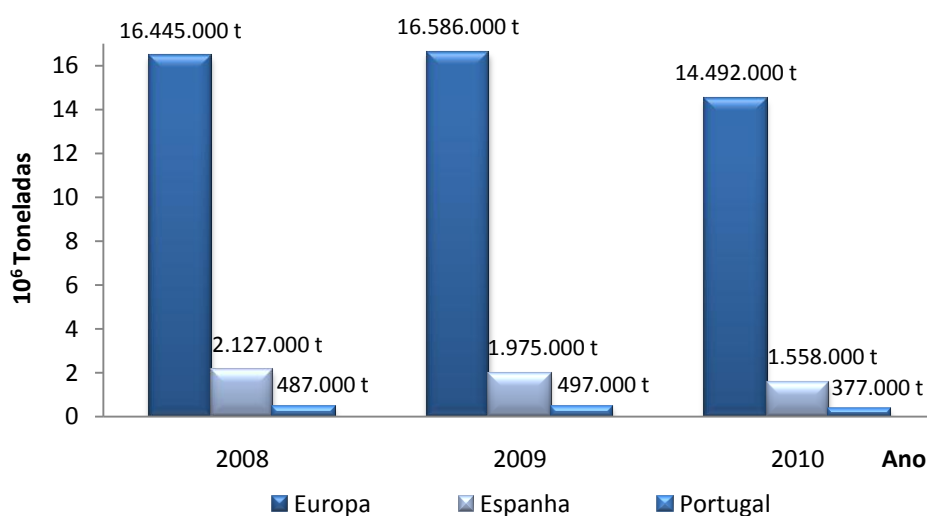


Figura 2: Evolução do consumo de betume na Europa e concretamente em Espanha e Portugal, entre 2008 e 2010 [2].

Tal como se pode verificar na Figura 2, o consumo de betume na Europa, e concretamente a nível ibérico, foi idêntico nos anos 2008 e 2009, verificando-se, contudo, uma diminuição no ano 2010, muito provavelmente devido à crise económica que se tem feito sentir neste território. De referir que, a nível europeu, o maior consumidor de betume é a França, seguida da Alemanha e da Espanha. Em Portugal, dados da APETRO (Associação Portuguesa de Empresas Petrolíferas) revelam ainda que, entre 1991 e 2005, houve uma tendência de crescimento do consumo de betume, embora com alguma oscilação ao longo do tempo [8].

Em termos de aplicações práticas, cerca de 85% do betume produzido a nível mundial é utilizado como agente ligante de agregados minerais, para produção de asfalto, utilizado frequentemente na indústria de pavimentação. De referir ainda que cerca de 10% do betume globalmente produzido é utilizado para impermeabilização (telas asfálticas), e os restantes 5% para isolamento e revestimento de estruturas e superfícies [2].

## 2.2. Constituição e propriedades químicas do betume

A constituição do betume é extremamente complexa, dada a presença de diversas espécies químicas, e depende não só das condições de operação em que é produzido, mas também da origem da matéria-prima [9, 10].

O betume é constituído, maioritariamente, por átomos de carbono e hidrogénio, o que lhe confere um conteúdo em hidrocarbonetos superior a 90% (m/m). Adicionalmente, entram na sua composição grupos funcionais contendo heteroátomos como enxofre, azoto e oxigénio, e também quantidades vestigiais de metais como níquel, vanádio e ferro. O enxofre é um dos átomos mais eletronegativos presentes no betume, integrando geralmente grupos sulfureto, tiol e sulfóxido. O oxigénio está presente, tipicamente, em cetonas, fenóis e ácidos carboxílicos, enquanto que o azoto existe, geralmente, em estruturas pirrólicas, piridínicas e em espécies anfotéricas como 2-quinolonas. Relativamente aos metais, formam vulgarmente complexos, tais como metaloporfirinas [11]. Na Tabela 1 indicam-se algumas propriedades do betume e na Figura 3 representam-se as estruturas de alguns grupos funcionais presentes neste material.

Tabela 1: Composição elementar e massa molar média do betume [11].

H/C	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	S (%)	$M_n$ (g/mol)
1,5	80-88	8-12	0-2	0-2	0-9	600-1500

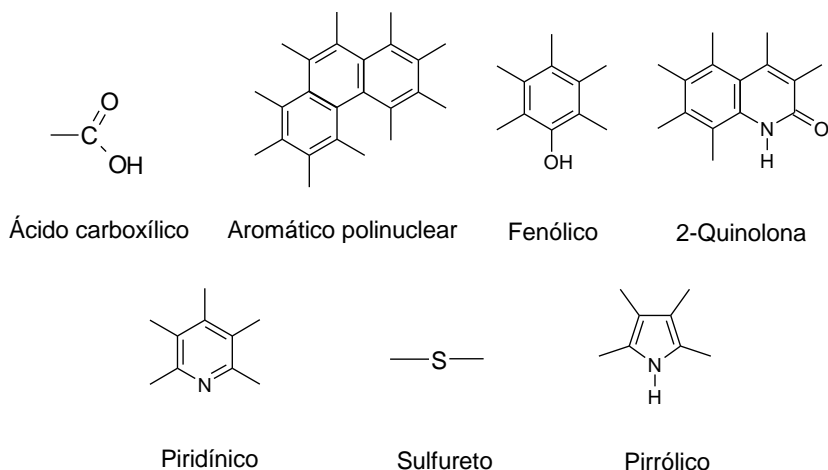


Figura 3: Representação de alguns grupos funcionais naturalmente presentes no betume [11].

Embora o betume seja um material constituído por um *continuum* de moléculas, e portanto, impossível de separar em frações bem definidas, ele é frequentemente caracterizado de acordo com a quantidade de asfaltenas e maltenos que possui. Esta última fração pode ainda subdividir-se em resinas, aromáticos e saturados. Geralmente, é utilizado o acrónimo SARA para fazer menção às quatro frações do ligante betuminoso (Saturados, Aromáticos, Resinas, Asfaltenas) [1].

Os saturados representam 5-15% (m/m) do betume e, em termos estruturais, consistem geralmente em cadeias longas de alcanos, contendo, por vezes, anéis nafténicos (Figura 4). À temperatura ambiente apresentam-se como um líquido viscoso incolor [11]. Na Tabela 2 constam informações adicionais acerca da composição elementar e massa molar média dos saturados.

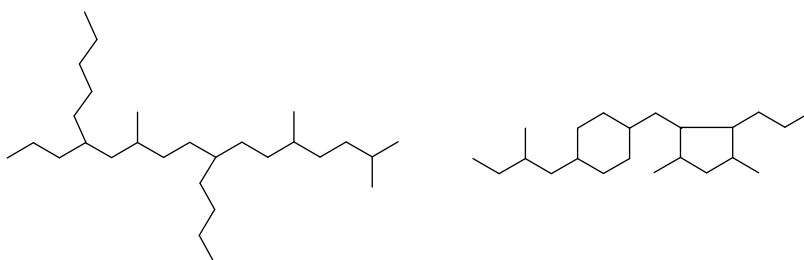


Figura 4: Exemplos de moléculas da fração de saturados do betume [1].

Tabela 2: Composição elementar e massa molar média dos saturados do betume [11].

H/C	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	S (%)	$M_n$ (g/mol)
1,9	78-84	12-14	<0,1	<0,1	<0,1	470-880

As ceras, geralmente presentes no betume, pertencem à fração de saturados e podem dividir-se essencialmente em dois grupos: 1) ceras parafínicas, cuja constituição se resume, essencialmente, a *n*-alcanos; 2) ceras microcristalinas, constituídas por hidrocarbonetos alifáticos, contendo quantidades consideráveis de iso- e cicloparafinas [12-14].

A fração de aromáticos é formada, maioritariamente, por hidrocarbonetos nafteno-aromáticos (Figura 5) e representa 30-45% (m/m) do betume. À temperatura ambiente, esta fração possui o aspeto de um líquido viscoso, com uma tonalidade amarelada. De notar que os aromáticos e os saturados constituem as frações não polares do betume [1, 11]. Na Tabela 3 constam informações adicionais acerca da composição elementar e massa molar média dos aromáticos.

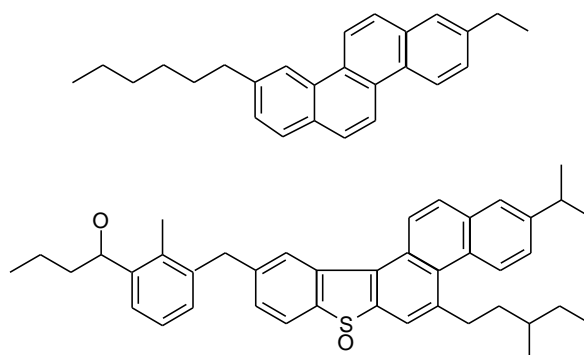


Figura 5: Exemplos de moléculas da fração de aromáticos do betume [1].

Tabela 3: Composição elementar e massa molar média dos aromáticos do betume [11].

H/C	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	S (%)	$M_n$ (g/mol)
1,5	80-86	9-13	0,2	0,4	0-4	570-980

A fração de resinas (ou aromáticos polares) apresenta moléculas policíclicas com anéis saturados, aromáticos e heteroaromáticos, sendo constituída maioritariamente por hidrogénio e carbono, e apresentando também pequenas quantidades de oxigénio, azoto e enxofre. As resinas constituem cerca de 30-45% (m/m) do betume e são moléculas polares (embora menos polares que as asfaltenas). Para além disso, esta fração possui um aspeto sólido à temperatura ambiente e uma coloração castanha escura [1, 9, 11, 15]. Na Figura 6 mostra-se um exemplo da estrutura molecular de uma resina e na Tabela 4 apresentam-se a composição elementar e a massa molar média desta fração do betume.



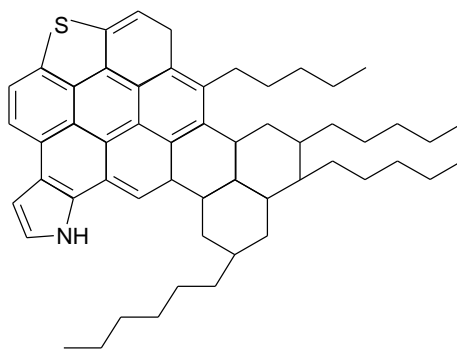


Figura 6: Exemplo de uma molécula da fração de resinas do betume [16].

Tabela 4: Composição elementar e massa molar média das resinas do betume [11].

H/C	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	S (%)	$M_n$ (g/mol)
1,4	67-88	9-12	0,3-2	0,2-1	0,4-5	780-1400

A fração de asfaltenas é a mais complexa presente no betume e consiste, maioritariamente, em moléculas policíclicas com anéis saturados, aromáticos e heteroaromáticos (Figura 7). Estas moléculas são predominantemente constituídas por carbono e hidrogénio, possuem ainda átomos de enxofre, oxigénio e azoto (Tabela 5), e coletam grande parte dos metais presentes no betume. As asfaltenas são as moléculas que exibem maior polaridade, representam 5-25% (m/m) do betume, e à temperatura ambiente possuem o aspeto de um pó preto, sendo responsáveis pela cor escura do ligante betuminoso. Vulgarmente, as asfaltenas são definidas como a parte do betume que é insolúvel em *n*-heptano (embora também se usem, por vezes, solventes como *n*-pentano e *n*-hexano) e solúvel em tolueno [1, 9, 11, 15].

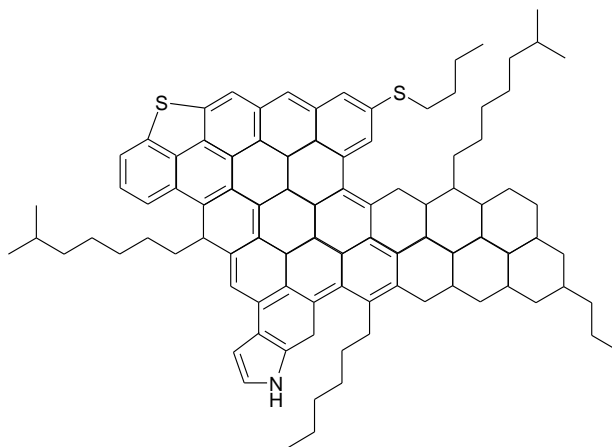


Figura 7: Exemplo de uma molécula da fração de asfaltenas do betume [16].

Tabela 5: Composição elementar e massa molar média das asfaltenas do betume [11].

H/C	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	S (%)	$M_n$ (g/mol)
1,1	78-88	7-9	0,3-5	0,6-4	0,3-11	800-3500

### 2.3. Influência das frações SARA na estabilidade coloidal, na estrutura e nas propriedades do betume

O betume é tradicionalmente conhecido como um sistema coloidal, no qual as asfaltenas se encontram estabilizadas pelas resinas, formando micelas. Por sua vez, as resinas, que funcionam como tensioativos naturais, são mantidas em solução pelos aromáticos, os quais se encontram ainda rodeados pelos saturados. Portanto, as asfaltenas encontram-se cercadas por uma sequência de camadas com polaridade, massa molar e teor de heteroátomos gradualmente menor (Figura 8) [11, 17, 18]. De notar que os saturados e os aromáticos desempenham uma ação importante enquanto dispersantes das asfaltenas e resinas, impedindo que formem aglomerados polares [9, 15].

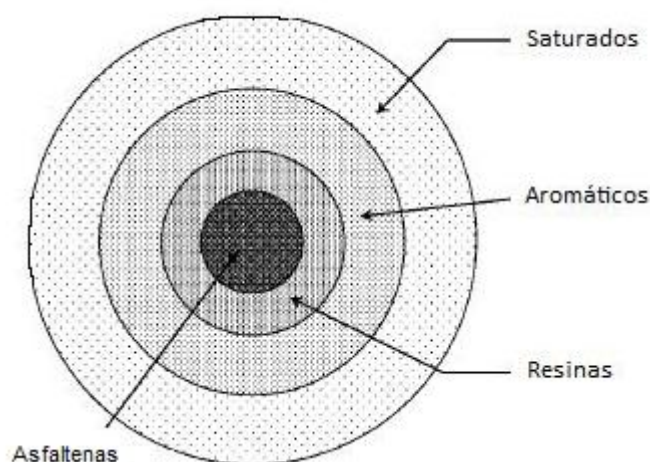


Figura 8: Esquema simplificado da distribuição dos constituintes do betume em micelas [17].

O índice coloidal ( $I_c$ ) é um parâmetro indicativo da estabilidade coloidal de um betume, sendo tanto maior quanto menor a sua estabilidade:

$$I_c = \frac{\% \text{ asfaltenas} + \% \text{ saturados}}{\% \text{ resinas} + \% \text{ aromáticos}} \quad (1)$$

Tipicamente, para betumes de pavimentação, este parâmetro apresenta valores entre 0,5 e 2,7 [11]. Naturalmente que os valores do índice coloidal variam consoante a estrutura do

betume, que pode ser tipo SOL, tipo GEL, ou tipo SOL-GEL, exibindo o material características reológicas diferentes em cada caso [1].

Na presença de quantidades significativas de resinas e aromáticos, com elevado poder de solvatação, as asfaltenas encontram-se mais peptizadas<sup>2</sup> e, portanto, as micelas resultantes possuem uma boa mobilidade no interior do material, estando muito dispersas e não interagindo entre si (Figura 9A). Neste caso, têm-se betumes tipo SOL, os quais possuem uma elevada suscetibilidade à temperatura e exibem um caráter viscoso Newtoniano. Os valores do índice coloidal para estes betumes são, geralmente, inferiores a 0,7 [1, 11, 19].

Nos betumes tipo GEL, as asfaltenas encontram-se intimamente conetadas entre si, sob a forma de uma estrutura em rede (Figura 9B). Tal ocorre quando a quantidade de resinas e aromáticos no material não é suficiente para peptizar as asfaltenas, ou quando o poder de solvatação é insuficiente [1, 20]. Em termos reológicos, estes betumes possuem uma fraca dependência em relação à temperatura e um caráter não-Newtoniano, que se deve, provavelmente, à interligação significativa entre as micelas de asfaltenas. Este tipo de betumes apresenta um comportamento elástico e maior resistência à deformação, exibindo valores de  $I_c$  superiores a 1,2 [11, 19].

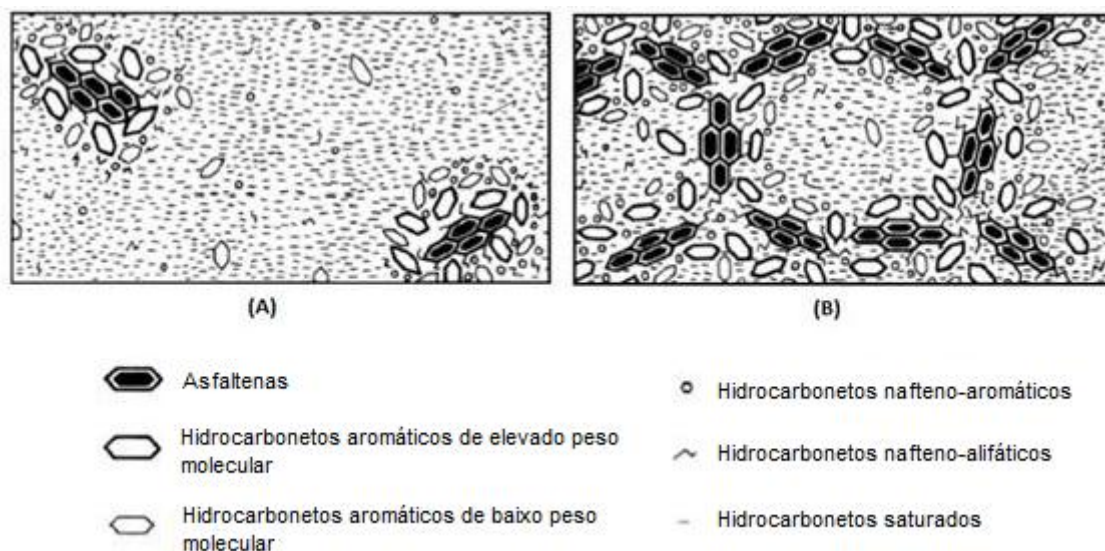


Figura 9: Representação esquemática da estrutura de betumes SOL (A) e GEL (B) [1].

Na verdade, em termos práticos, grande parte dos betumes possui um caráter intermédio, sendo muitas vezes designados por betumes SOL-GEL. Estes betumes possuem, geralmente, entre

<sup>2</sup> Peptização – Passagem do estado GEL para o estado SOL, por ação de um agente dispersante.

15 e 25% (m/m) de asfaltenas, organizadas sob a forma de micelas, que se movimentam livremente na fase oleosa [21]. Em termos reológicos, possuem um carácter viscoelástico, apresentando, portanto, comportamento elástico e também alguma deformação permanente [20]. A sua resposta a uma dada perturbação depende não só da temperatura, mas também do período de exposição a essa perturbação. Tipicamente, a altas temperaturas ou longos períodos de exposição, estes betumes comportam-se como líquidos viscosos, enquanto que a baixas temperaturas ou tempos de exposição curtos, comportam-se como sólidos elásticos. O seu comportamento não-Newtoniano deve-se ao carácter viscoelástico, consequência da estrutura GEL do material [19, 22]. Efetivamente, a temperaturas baixas, o comportamento não-Newtoniano torna-se mais marcante, o que é atribuído às atrações inter-moleculares e intra-moleculares entre asfaltenas e outras espécies [1]. No tocante ao índice coloidal, este tipo de betumes apresenta valores intermédios aos dos betumes SOL e GEL.

Como se conclui da discussão anterior, a estrutura e as características reológicas de um betume são determinadas quer pela sua composição química, quer pela forma como as moléculas se encontram distribuídas no material [1]. Em particular, a composição química do betume está intimamente relacionada com algumas das suas propriedades, tal como reportam diversos estudos efetuados neste âmbito [9, 15, 23], os quais sugerem que:

- As resinas determinam a ductilidade<sup>3</sup> do material. Para além disso, quanto maior o teor de asfaltenas, aromáticos e saturados, menor a ductilidade;
- Quanto maior a quantidade de asfaltenas, mais viscoso o material, menor a sua penetração, e maior a sua temperatura de amolecimento e o seu índice de penetração.<sup>4</sup> Inclusivamente, parece existir uma relação linear entre o conteúdo de asfaltenas e a temperatura de amolecimento;
- As asfaltenas e as resinas são as principais responsáveis pela adesão do betume aos agregados minerais, dado que estas frações são as mais polares do betume, pelo considerável teor de heteroátomos como enxofre, oxigénio e azoto que possuem;
- Quanto maior o teor de aromáticos e saturados, menor a temperatura de amolecimento do material e maior a sua penetração. Estas frações, por constituírem a componente líquida do betume, contribuem, naturalmente, para a diminuição da sua viscosidade.

---

<sup>3</sup> Ver Secção 5.6.

<sup>4</sup> Ver Secções 5.1, 5.2 e 5.3.

Geralmente, as ceras presentes no betume prejudicam a qualidade do material. Alguns autores têm sugerido, inclusivamente, que o teor de ceras não deve exceder os 3% (m/m), embora esta percentagem possa variar consoante a origem do crude. De facto, alguns estudos reportam que na presença de quantidades significativas de ceras [12]:

- A viscosidade do betume diminui de forma significativa a elevadas temperaturas, devido à fusão dos cristais de ceras, tornando o betume mais suscetível à deformação;
- O betume torna-se mais quebradiço a baixas temperaturas;
- A adesão entre o betume e os agregados diminui, dado o carácter hidrofóbico das ceras;
- A ductilidade do betume diminui a baixas temperaturas.

No entanto, importa referir que existem casos em que as ceras têm efeitos favoráveis no betume. Inclusivamente, são por vezes adicionadas ceras comerciais ao material, com o intuito de o tornar mais líquido em determinadas condições, ou de aumentar a sua resistência à deformação, à temperatura ambiente, ou ainda de melhorar as suas propriedades a baixa temperatura. Os resultados, algo contraditórios, que se têm obtido no estudo do efeito das ceras são, frequentemente, atribuídos às diferenças na composição química e no comportamento reológico dos betumes, as quais se relacionam não só com a origem, mas também com o processo de fabrico dos ligantes. Para além disso, o teor, a composição, a cristalinidade e os próprios métodos de determinação da quantidade de ceras (que dão resultados diferentes), são fatores que contribuem significativamente para a obtenção de resultados um tanto ou quanto incoerentes [12, 13, 24].

#### **2.4. Envelhecimento do betume**

O betume, tal como outros materiais e compostos orgânicos, é afetado pela presença de oxigénio e por alterações na temperatura, provocando o seu envelhecimento. Tal traduz-se num endurecimento do betume e, portanto, numa diminuição da penetração e num aumento da temperatura de amolecimento e da viscosidade. Frequentemente, este endurecimento é benéfico em termos de utilização, uma vez que prolonga o tempo de vida do pavimento, dado que o material se torna mais resistente à deformação. Inclusivamente, a nível industrial, os betumes são por vezes sujeitos a processos de oxidação (*air-blowing*), com o intuito de aumentar a sua consistência [1, 11]. No entanto, um endurecimento muito severo pode ter repercussões negativas nas propriedades do asfalto, nomeadamente provocando a fraturação do pavimento a baixas temperaturas. De salientar ainda que a suscetibilidade de um determinado betume ao

envelhecimento depende não só da origem do crude, mas também das suas condições de fabrico. O processo de mistura com os agregados, o armazenamento, o transporte e a aplicação contribuem para o envelhecimento do material, embora o primeiro contribua de forma mais significativa [1, 11].

O envelhecimento do betume é, na maioria das vezes, resultado de reações de oxidação e de polimerização, e também da volatilização de alguns componentes. Normalmente, em termos de composição química, o envelhecimento traduz-se numa diminuição do teor de aromáticos (uma vez que estes dão origem a resinas, as quais, por sua vez, originam asfaltenas) e num aumento do teor de asfaltenas, enquanto que a quantidade de resinas e saturados se mantém aproximadamente constante [1, 25, 26]. Na Figura 10 estão representados grupos funcionais presentes no betume após envelhecimento oxidativo.

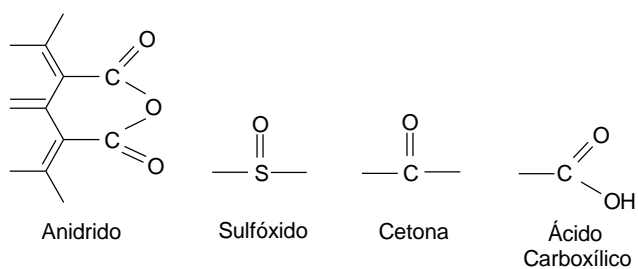


Figura 10: Grupos funcionais formados aquando do envelhecimento oxidativo do betume [11].



### 3. Formulação de betumes

Na formulação de betumes são vulgarmente utilizados diversos componentes resultantes da refinação do petróleo, designadamente o resíduo de vácuo (resultante da destilação a vácuo do resíduo atmosférico do crude), o resíduo asfáltico (proveniente do processo de desasfaltação), resíduos de processos de extração de aromáticos, resíduos ou betumes oxidados (resultantes do processo de *air-blowing*), resíduos de *visbreaker* (provenientes do processo de viscorredução) e ainda resíduos resultantes de processos de *cracking* catalítico e *hidrocracking*. Para além disso, é prática comum a adição de polímeros aos betumes, como forma de melhorar as suas propriedades, proporcionando uma maior flexibilidade do pavimento a baixas temperaturas e uma maior rigidez a altas temperaturas.

#### 3.1. O processo de viscorredução (*visbreaking*)

Dada a diminuição da quantidade de reservas de petróleo, sobretudo de petróleos leves, as refinarias processam, cada vez mais, crudes pesados. No entanto, existe uma procura muito significativa de destilados de petróleo, o que tem vindo a suscitar a necessidade de implementar processos que permitam aumentar a obtenção destes produtos com elevado interesse comercial. Para além disso, a refinação de crudes pesados resulta, frequentemente, em quantidades consideráveis de resíduos pesados<sup>5</sup>, os quais não cumprem, muitas vezes, as especificações em termos de viscosidade, necessitando da adição de fluxantes [27]. Para fazer face a estes problemas, foram desenvolvidas tecnologias para processamento de crudes pesados e de resíduos de petróleo, designadamente o processo de viscorredução (*visbreaking*).

O *visbreaking* é um processo de *cracking* térmico não catalítico, que constitui uma solução económica para converter o resíduo de vácuo ou o resíduo atmosférico noutros produtos como gases leves, nafta, gasóleo de *visbreaker* e um resíduo de *visbreaker*, permitindo, ao mesmo tempo, reduzir a viscosidade do resíduo alimentado [17, 28]. Este processo existe desde meados de 1930, sendo que, em 1998, cerca de 33% dos resíduos de petróleo a nível mundial eram processados com recurso a esta tecnologia [17]. De referir ainda que, na Europa, concentrava-se, nessa altura, sensivelmente 55% da capacidade de processamento de resíduos de petróleo por viscorredução (Tabela 6).

---

<sup>5</sup> Por exemplo, a quantidade de resíduo de vácuo resultante da destilação de um petróleo pesado representa cerca de 40% do total de crude alimentado.



Tabela 6: Capacidade mundial de processamento de resíduos de petróleo por viscorredução, em Mt/ano  
(Dados de 1998) [17].

E.U.A	Japão	Europa	Restantes países	Total
6,5	1	108,5	82,5	198,5

Aquando do processo de viscorredução ocorrem diversas reações químicas, nomeadamente, reações de *cracking*, de desidrogenação, de ciclização, de aromatização, de condensação, etc [29].

Em detalhe:

- As cadeias parafínicas sofrem clivagem das ligações C-C, o que resulta numa diminuição do seu tamanho;
- Uma parte das resinas e aromáticos sofre desalquilação, havendo assim uma redução do tamanho destas moléculas e, paralelamente, uma redução da quantidade de anéis nafténicos, enquanto que outra parte sofre reações de condensação, originando asfaltenas (Figura 11);
- As asfaltenas sofrem reações de desalquilação e de condensação (Figura 11);
- Ocorrem reações de descarboxilação, pelo que a quantidade de componentes corrosivos presente no material (ácidos carboxílicos, ácidos nafténicos, ...) diminui [16, 17, 30].

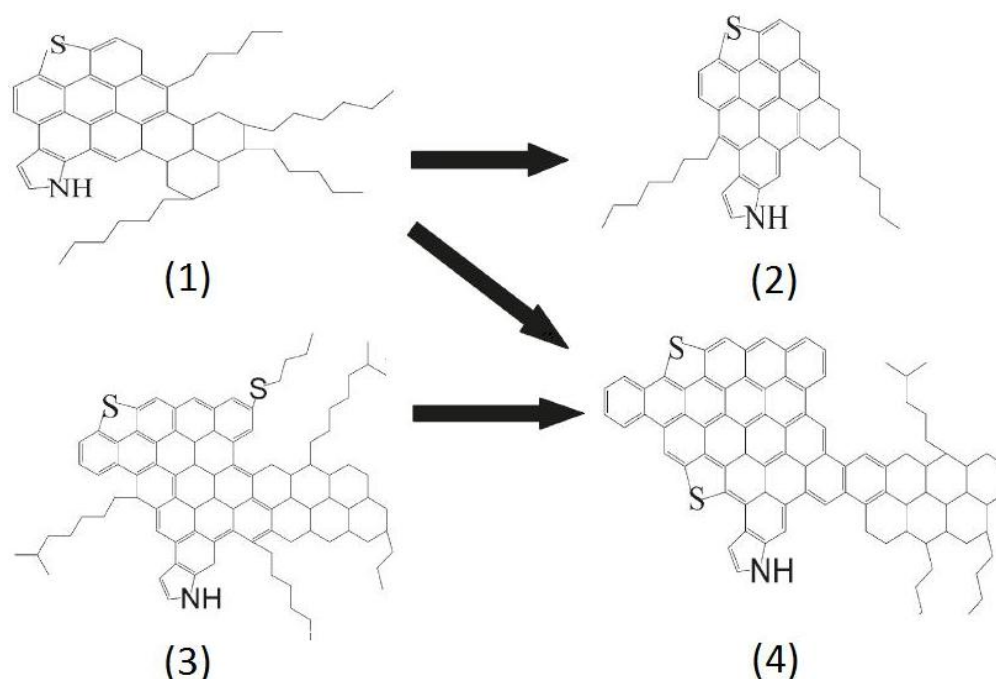


Figura 11: Exemplos de estruturas de resinas e asfaltenas: 1- resinas antes do *visbreaking*, 2- resinas após *visbreaking*, 3- asfaltenas antes do *visbreaking*, 4-asfaltenas após *visbreaking* [16].

Para perceber o efeito do *visbreaking* nalgumas propriedades das correntes tratadas, apresentam-se, a título de exemplo, na Tabela 7, as composições químicas típicas de um resíduo de vácuo alimentado ao *visbreaker* e do respetivo efluente.

Tabela 7: Constituição química de um resíduo de vácuo sujeito ao processo de *visbreaking*, e do respetivo efluente [31].

Composição química, % (m/m)	Alimentação	Efluente
C	85,2	86,8
H	11,6	10,5
N	0,62	0,82
S	2,02	1,59
O	0,50	0,17
Saturados	13,8	2,3
Aromáticos	41,7	52,0
Resinas	40,0	38,2
Asfaltenas	4,5	7,5

O grau de conversão da alimentação em produtos de menor ponto de ebulição constitui uma medida da severidade do processo. No *visbreaking* são atingidas, tipicamente, conversões entre 10 e 50% [28].

As principais variáveis operatórias numa unidade de viscorredução são a temperatura, o tempo de residência e a pressão, sendo que, se alguma delas for aumentada, a severidade do processo aumenta. Efetivamente, quanto maior a severidade, maior a quantidade de destilados produzida, mas maior a quantidade de asfaltenas e de coque formada, e menor a estabilidade do resíduo de *visbreaker* [32]. De facto, sob condições de processamento muito severas, este resíduo torna-se instável, dado que uma quantidade considerável das resinas (agentes peptizantes das asfaltenas) sofre *cracking*. Tal promove a destruição da estrutura micelar do material, conduzindo à precipitação das asfaltenas e à formação de maiores quantidades de coque [17, 33]. Adicionalmente, à medida que a severidade aumenta, a viscosidade do efluente diminui, embora, para níveis de severidade muito elevados, se possa verificar um aumento brusco desta propriedade, resultado da formação de precursores de coque [28, 34].

Geralmente, o processo de viscorredução é levado a cabo em condições limite de severidade, de forma a obter-se uma quantidade significativa de destilados, sem comprometer a estabilidade do resíduo formado, e sem propiciar a deposição de grandes quantidades de coque nos equipamentos [28].

### 3.1.1. Betumes contendo resíduo de *visbreaker*

Normalmente, o resíduo de *visbreaker* é menos estável do que os outros resíduos de petróleo, e contém também maior quantidade de asfaltenas, o que o torna mais sensível não só à mistura com outros materiais, mas também às alterações de temperatura [35, 36].

Estudos de RMN efetuados com o intuito de comparar os betumes contendo resíduo de *visbreaker* com os betumes *straight-run* sugerem que os primeiros possuem uma maior aromaticidade e uma maior quantidade de componentes olefínicos e diolefínicos, para além de conterem, naturalmente, cadeias parafínicas de menor tamanho. De um modo geral, os betumes com resíduo de *visbreaker* apresentam uma maior suscetibilidade à temperatura, uma menor resistência ao envelhecimento, e uma mudança mais rápida de propriedades [37, 38].

Na literatura encontra-se, frequentemente, referência ao uso do resíduo de *visbreaker* na produção de betumes, embora com tratamentos prévios do resíduo, designadamente destilação a vácuo e oxidação [37-41].

### 3.2. Modificação do betume com ácido polifosfórico (APF)

A modificação do betume com APF (Figura 12) tem vindo a ganhar importância, sobretudo na produção de betumes duros. Geralmente, este ácido provoca uma diminuição da penetração do betume, aumentando ainda a viscosidade, a temperatura de amolecimento e o índice de penetração do material. Tal contribui para reduzir a deformação dos pavimentos, sobretudo a temperaturas elevadas e sob tráfego intenso [42]. Vulgarmente, o APF não altera a eficiência do material a baixa temperatura, mas pode, nalguns casos, melhorá-la. Para além disso, a adição deste ácido parece melhorar a resistência dos betumes ao envelhecimento. De referir, no entanto, que a ação do APF depende não só da origem, como também da composição do betume. Tipicamente, são utilizadas quantidades entre 0,2 e 1,2% (m/m) de APF para modificar o material [43-47].

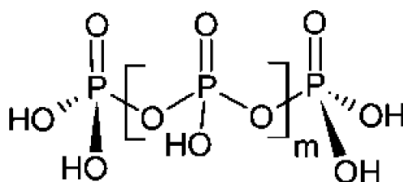


Figura 12: Fórmula química do ácido polifosfórico.

Dada a complexa composição química do betume, o mecanismo de interação entre os dois materiais não está ainda totalmente compreendido. Alguns autores sugerem que o APF reage

quimicamente com grupos funcionais contendo heteroátomos como oxigénio, azoto e enxofre, convertendo os aglomerados de asfaltenas em partículas individuais, que passam a dispersar-se melhor nos maltenos (Figura 13). Uma vez dispersas, as asfaltenas estão mais disponíveis para formarem redes organizadas (estrutura GEL), o que se traduz numa melhoria das propriedades físicas e reológicas do betume. Adicionalmente, é sugerido que estas alterações na estrutura do betume podem ser despoletadas por reações de esterificação e de neutralização ácido-base [11, 18, 48-51].

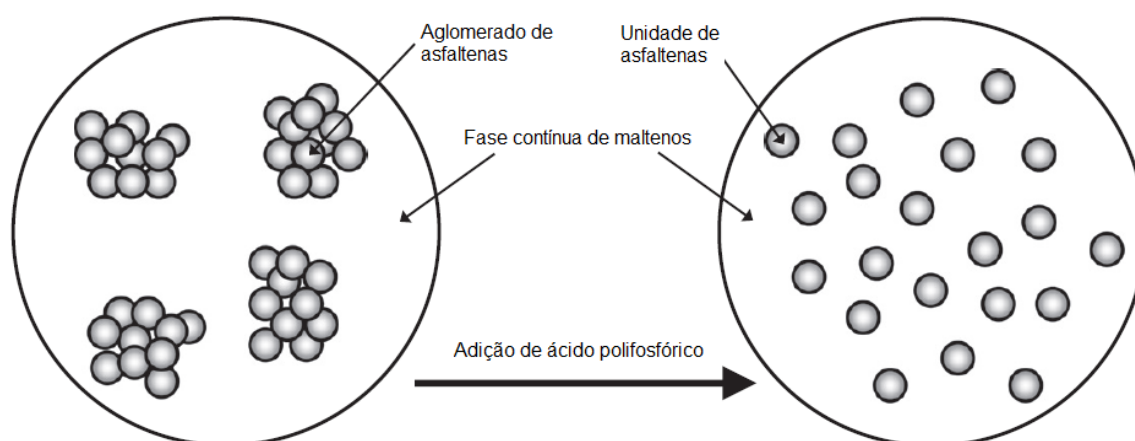


Figura 13: Mecanismo proposto para a atuação do ácido polifosfórico no betume [48].

Para além do mecanismo referido anteriormente, há casos na literatura em que se verifica que o APF aumenta o teor e a massa molar média das asfaltenas do betume, as quais parecem formar-se a partir das restantes frações SARA [44].

### 3.2.1. Efeito do APF nos betumes contendo resíduo de *visbreaker*

No caso particular dos betumes contendo resíduo de *visbreaker*, há estudos que reportam que o APF reage com os componentes estabilizados (nomeadamente asfaltenas) deste resíduo, dando origem a material insolúvel, que flocula. Este fenómeno, que parece não se verificar nos betumes *straight-run*, pode ser observado com recurso a um microscópio ótico [36, 52]. De facto, como o rácio resinas/asfaltenas é menor no caso dos betumes com resíduo de *visbreaker*, as alterações provocadas pelo ácido parecem ser facilmente detetáveis pela coalescência das asfaltenas. De acordo com a literatura, a formação deste material insolúvel é também observada em misturas contendo resíduo de vácuo e resíduo de *visbreaker*, quando a percentagem mássica deste último é de, pelo menos, 40% (m/m) [52].



## 4. Refinaria de Matosinhos

Neste capítulo expõe-se alguma informação relativa ao atual processo de fabrico de betumes e ao processo de viscorredução da Refinaria de Matosinhos.

### 4.1. Fábrica de Óleos Base – produção de betumes

A unidade de produção de betumes da Refinaria de Matosinhos está inserida na Fábrica de Óleos Base (FOB). Esta fábrica arrancou em 1969, com o intuito de produzir óleos base (constituintes principais dos óleos lubrificantes e dos óleos de processamento), parafinas e betumes. No caso particular dos betumes, a capacidade de produção atual da fábrica ronda as 150 000 toneladas/ano.

Atualmente, a Refinaria de Matosinhos produz 3 tipos de betumes, de *grades* distintos, o 35/50, o 50/70 e o 160/220 (ver Secção 5.1), sendo o primeiro e o segundo vulgarmente utilizados na indústria de pavimentação, e o terceiro na produção de telas asfálticas.

Na Figura 14 encontra-se um esquema resumido do processo de fabrico dos betumes da Refinaria de Matosinhos.

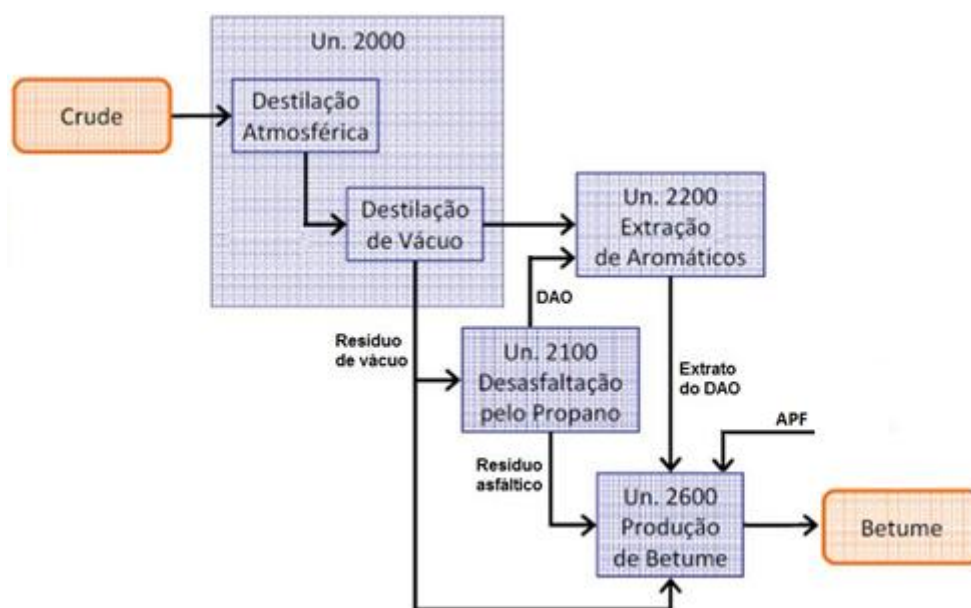


Figura 14: Esquema do processo de fabrico dos betumes da Refinaria de Matosinhos (por simplicidade, estão apenas representadas as linhas conducentes ao betume).

Inicialmente, o petróleo bruto (*Arabian Light* <sup>6</sup>) é sujeito à destilação atmosférica, da qual resultam diversos produtos, designadamente, gasolina leve, querosene, gasóleo atmosférico e resíduo atmosférico. O resíduo atmosférico é, de seguida, sujeito à destilação a vácuo, da qual resultam também diversos produtos, entres eles o gasóleo de vácuo, óleos destilados e o resíduo de vácuo. Parte do resíduo de vácuo é enviada para a unidade de desasfaltação pelo propano (Un. 2100), outra parte para a unidade de produção de betumes (Un. 2600), e/ou para a corrente de fuelóleo de queima da refinaria.

Na unidade de desasfaltação pelo propano são removidos ao resíduo de vácuo os componentes parafínicos que constituem o designado óleo desasfaltado (DAO), por extração líquido-líquido, numa coluna de discos rotativos. Deste processo resultam então o DAO e o resíduo asfáltico, que possui um carácter mais aromático que o resíduo de vácuo. O resíduo asfáltico é enviado para a unidade de produção de betumes e/ou para a corrente de fuelóleo de queima da refinaria.

A unidade de extração de aromáticos (Un. 2200) trata não só o DAO, como também os destilados produzidos na Un. 2000, por extração líquido-líquido utilizando furfural, numa coluna de discos rotativos. Nesta unidade extraem-se parte dos componentes aromáticos, que conferem características de grande variação de viscosidade com a temperatura. O extrato proveniente do tratamento do DAO segue para a produção de betumes.

Por fim, a Un. 2600 produz betumes cuja constituição resulta, atualmente, da mistura do resíduo de vácuo com o resíduo asfáltico e o extrato do DAO. Adicionalmente, para melhorar as propriedades do material betuminoso, é-lhe adicionado APF (exceto para a produção do 160/220).

#### **4.2. O processo de viscorredução**

A implementação das unidades de destilação a vácuo e viscorredução (*visbreaking*) na Fábrica de Combustíveis da Refinaria de Matosinhos insere-se no âmbito dos projetos levados a cabo pela Galp Energia para aumentar a produção de gasóleo em Portugal. Estas unidades arrancaram em 2011, sendo que a unidade viscorredução produz atualmente cerca de 1000-2000 toneladas por dia de resíduo de *visbreaker*. Na Figura 15 apresenta-se um esquema sucinto destas unidades.

---

<sup>6</sup> O *Arabian Light* é um petróleo bruto essencialmente parafínico.

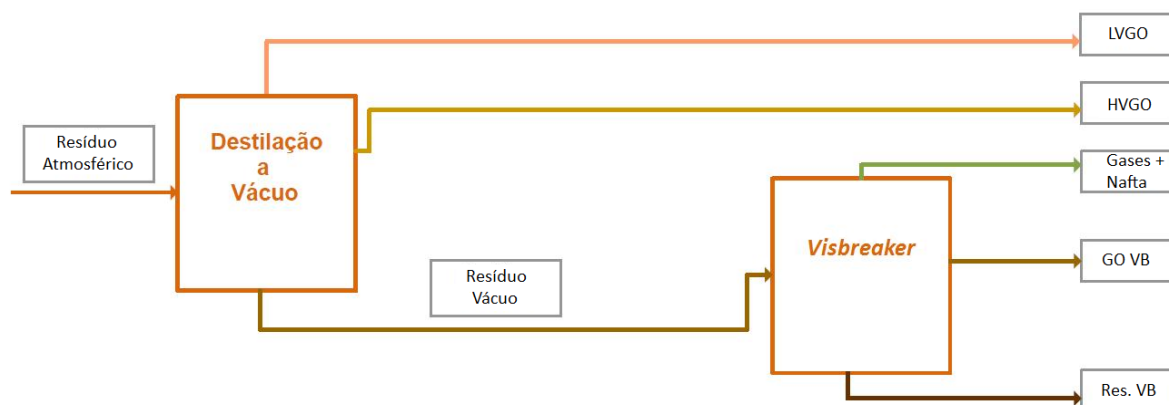


Figura 15: Esquema sucinto da unidade de destilação a vácuo e da unidade de *visbreaking* da Fábrica de Combustíveis da Refinaria de Matosinhos (Legenda: LVGO – Gasóleo de vácuo leve; HVGO – Gasóleo de vácuo pesado; GO VB – Gasóleo de *visbreaker*; Res. VB – Resíduo de *visbreaker*).

O resíduo atmosférico tratado na unidade de destilação a vácuo da Fábrica de Combustíveis, que pode ser resultante de diversos tipos de petróleos brutos, entre eles os designados por *Roncador* e *Kole*, é convertido em: 1) gasóleo de vácuo leve (LVGO), que é posteriormente alimentado à unidade de dessulfuração de gasóleo, ou utilizado como fluxante; 2) gasóleo de vácuo pesado (HVGO), que é encaminhado para a alimentação do *hydrocracker* da Refinaria de Sines para produção de gasóleo; 3) resíduo de vácuo, que constitui a corrente de entrada do processo de viscorredução. A unidade de *visbreaking* é constituída por uma fornalha, onde se inicia a reação, e um *soaker*, que não é mais do que um reator que permite prolongar o tempo de reação, minimizando a formação de coque. As temperaturas de operação rondam os 450°C, com pressões de aproximadamente 8 barg no interior do *soaker*. Os gases resultantes do processo destinam-se à produção de fuelgás (gás de refinaria usado nas fornalhas), a nafta é encaminhada para o fabrico de gasolinas, o gasóleo de *visbreaker* para a produção de gasóleo (após dessulfuração) ou de fuelóleo (neste caso, é utilizado como fluxante), e o resíduo de *visbreaker* é, atualmente, usado para produção de fuelóleo. No entanto, e tal como já foi referido anteriormente neste trabalho, há todo o interesse em averiguar se é ou não possível utilizar este resíduo no fabrico de betumes, sem qualquer tratamento prévio de oxidação ou destilação sob vácuo, como mencionado frequentemente na literatura.





## 5. Ensaios laboratoriais e técnicas de caracterização utilizadas

De forma a obter betumes de diferentes *grades*, que cumprissem as especificações de mercado, foram preparadas várias formulações, misturando diferentes proporções de resíduo asfáltico e de resíduo de *visbreaker*, e adicionando, em alguns casos, ácido polifosfórico<sup>7</sup>. As misturas permaneceram sob agitação, a aproximadamente 240 rpm, e a uma temperatura entre 130 e 150°C, durante 30 minutos (Figura 16).



Figura 16: Unidade de mistura usada na preparação de betumes.

Para algumas das misturas preparadas, foi realizada uma caracterização laboratorial completa, designadamente ensaios para determinação da penetração, da temperatura de amolecimento, da temperatura de *Fraass*, da ductilidade, da viscosidade cinemática e da resistência ao envelhecimento. Estes ensaios foram efetuados de acordo com as respetivas normas da ASTM (Sociedade Americana para Testes e Materiais) e/ou do CEN (Comité Europeu de Normalização). Os ensaios para determinação da penetração e da temperatura de amolecimento são considerados fundamentais (dado que conduzem o processo de fabrico) e, portanto, foram realizados sempre em primeiro lugar.

Importa referir que, tanto os resíduos como as misturas preparadas, necessitaram sempre de um aquecimento prévio, de forma a possibilitar o seu manuseamento. Assim, para evitar alterações na estrutura e na constituição dos materiais, devidas a aquecimentos e arrefecimentos sucessivos, quer os resíduos individuais quer as formulações de betume, foram aquecidas numa estufa no máximo duas vezes consecutivas. Ao longo do aquecimento, teve-se o cuidado de ir homogeneizando periodicamente as amostras, lenta e cuidadosamente, de forma a evitar a inclusão de ar. Para além disso, as amostras foram sempre devidamente homogeneizadas antes de qualquer utilização. Na Tabela 8 indicam-se as temperaturas de aquecimento na estufa dos resíduos e das formulações de betume manuseados.

---

<sup>7</sup> Neste trabalho foi utilizado ácido polifosfórico a 105% (teor em  $P_2O_5$  – 76%). O valor 105% deriva do facto de se assumir que para 100% de  $H_3PO_4$  se tem 72,4% de  $P_2O_5$  e 27,6% de  $H_2O$ . A indicação da percentagem de  $P_2O_5$  é apenas uma forma de quantificar o fósforo presente na amostra, não significando que ele exista, obrigatoriamente, nessa forma.

Tabela 8: Intervalo de temperaturas utilizado para aquecer os resíduos e betumes em estudo.

Resíduos/Betumes	Intervalos de temperatura de aquecimento na estufa (°C)
Resíduos de <i>visbreaker</i>	90-100
Resíduo asfáltico	130-140
Resíduo de vácuo	100-110
Betume 10/20	130-140
Betume 35/50	130-135
Betume 50/70	120-125
Betume 160/220	110-115

Após a realização dos ensaios laboratoriais acima mencionados, efetuou-se o fracionamento SARA das formulações e resíduos de maior interesse, com base no método ASTM D 2007-11. Para além disso, recorreu-se à microscopia ótica e à ressonância magnética nuclear (RMN) para caraterizar alguns destes materiais.

### 5.1. Penetração (EN 1426)

O betume é normalmente classificado de acordo com os resultados obtidos no ensaio de penetração, o qual permite determinar a sua consistência. Quanto menor for a penetração, mais duro é o material.

Concretamente, neste ensaio, foi depositada uma amostra de betume numa taça metálica (Figura 17), mantida 1 hora à temperatura ambiente. Posto isto, a amostra foi colocada num banho de água a  $25,00 \pm 0,15^\circ\text{C}$ , durante 1 hora, tendo-se posteriormente medido a profundidade (em dmm) que uma agulha de 100 gramas penetrava no material, durante 5 segundos, à temperatura do banho. Este ensaio foi efetuado com um penetrómetro *Petrotest* PNR12 (Figura 18). Os resultados obtidos foram determinados com base na média de três medições.

Em termos de nomenclatura, se o *grade* de um betume for 50/70, significa que a agulha penetra 5 a 7 mm no material, nas condições padrão do ensaio [1, 53].



Figura 17: Taça com amostra para o ensaio de penetração.

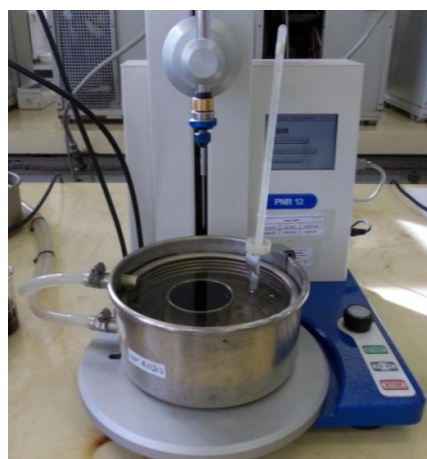


Figura 18: Penetrómetro utilizado na medição da penetração.

## 5.2. Temperatura de amolecimento (EN 1427)

A determinação da temperatura de amolecimento do betume foi efetuada recorrendo ao método do anel e bola. A temperatura de amolecimento é, tal como a penetração, uma medida da consistência do material. Tipicamente, quanto menor a penetração de um betume, maior a sua temperatura de amolecimento [1, 54].

Neste ensaio, começou por depositar-se uma pequena quantidade de betume em dois anéis metálicos quentes. Após 30 minutos, procedeu-se ao corte do excesso de betume superficial, de



Figura 19: Anéis metálicos com betume para medir a temperatura de amolecimento.

forma a que a superfície do material ficasse lisa e nivelada (Figura 19). Seguidamente, os anéis foram colocados num suporte metálico e mantidos num banho de água a  $5 \pm 1^\circ\text{C}$  durante 15 minutos. Imediatamente antes do início do ensaio foi colocada uma esfera metálica sobre cada amostra (Figura 20A), procedendo-se de seguida ao aquecimento do banho à taxa de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Ao longo do tempo, este aquecimento foi produzindo uma deformação no material, até que, a certa altura, a amostra de betume em cada anel tocou num prato metálico colocado inferiormente, a uma distância específica (Figura 20B). A temperatura a que tal ocorreu foi considerada a temperatura de amolecimento do betume. Neste ensaio foi utilizado um aparelho automático *Herzog HRB754*. Os resultados foram obtidos com base na média de duas medições.

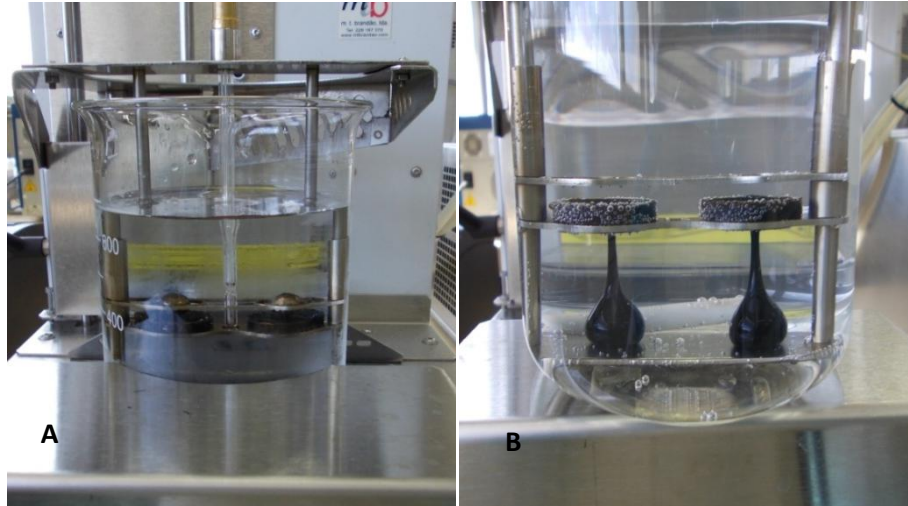


Figura 20: Determinação da temperatura de amolecimento (A - Início; B - Fim).

### 5.3. Índice de penetração (EN 12591)

Todos os betumes apresentam propriedades termoplásticas, tornando-se menos viscosos quando quentes e rígidos quando frios. A Equação 2 permite calcular o índice de penetração ( $IP$ ), um bom indicador do comportamento reológico do betume, que traduz a influência da temperatura na consistência do material [11, 55].

$$IP = \frac{20 \times a - 300 \times b}{a + 30 \times b} \quad (2)$$

sendo,

$$a = (T_{\text{amol}} - T_p) \times \log_{10}(4) \quad (3)$$

$$b = \log_{10}(800) - \log_{10}(P) \quad (4)$$

Nas equações anteriores, a penetração ( $P$ ) é expressa em dmm e a temperatura de amolecimento ( $T_{\text{amol}}$ ) em °C, assim como a temperatura do ensaio de penetração ( $T_p$ ). Tipicamente, betumes pouco suscetíveis à temperatura, que apresentam elasticidade e tixotropia (betumes tipo GEL) possuem  $IP > 1,5$ . Para betumes com maior suscetibilidade térmica (tipo SOL), tem-se geralmente  $IP < -1,5$ . Quando  $-1,5 < IP < 1,5$ , os betumes apresentam um carácter intermédio (SOL-GEL), como é o caso da maioria dos betumes de pavimentação [56].

#### 5.4. Temperatura de *Fraass* (EN 12593)

O teste para determinação da temperatura de *Fraass* (ou ponto de quebra) permite avaliar o comportamento do betume a baixas temperaturas. Este suporta temperaturas tanto mais baixas, quanto menor for o valor da temperatura de *Fraass* [1].

Neste ensaio, prepararam-se quatro lâminas com  $0,41 \pm 0,01$ g de betume (Figura 21). Seguidamente, cada lâmina foi colocada sobre uma placa quente, de forma a espalhar uniformemente o betume em toda a superfície da lâmina. Posto isto, cada uma das lâminas foi deixada sobre uma placa fria, durante o mesmo tempo que permaneceu na placa quente (Figura 22). Após 30 minutos à temperatura ambiente, deu-se início ao ensaio, introduzindo uma lâmina no aparelho automático para determinação do ponto de quebra (Figura 23A). No interior do aparelho, a lâmina contendo o filme de betume foi sujeita a um arrefecimento de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  e a flexões sucessivas. A temperatura à qual ocorreu a fratura do material foi registada como a temperatura de *Fraass*. Os resultados foram obtidos com base na média de, pelo menos, duas determinações [57]. Neste ensaio foi utilizado um aparelho automático *Petrotest* BPA-5, embora se tenha recorrido, por vezes, a um aparelho manual, para confirmar os valores medidos pelo automático (Figura 23B). O princípio de funcionamento dos dois aparelhos é idêntico, embora no manual o arrefecimento seja efetuado com recurso a neve carbónica e álcool isopropílico, e as flexões sejam exercidas pelo operador.



Figura 21: Lâminas contendo betume para determinação do ponto de quebra.



Figura 22: Lâmina contendo a amostra sobre a placa fria para determinação do ponto de quebra.



Figura 23: Aparelhos para determinação da temperatura de *Fraass* (A- automático, B- manual).

### 5.5. Viscosidade cinemática a 135°C (EN 12595)

A viscosidade cinemática é uma medida da resistência de um líquido ao escoamento, e constitui uma característica fundamental para quantificar a consistência do betume a diversas temperaturas [1].

Para a determinação da viscosidade cinemática, começou por encher-se um viscosímetro

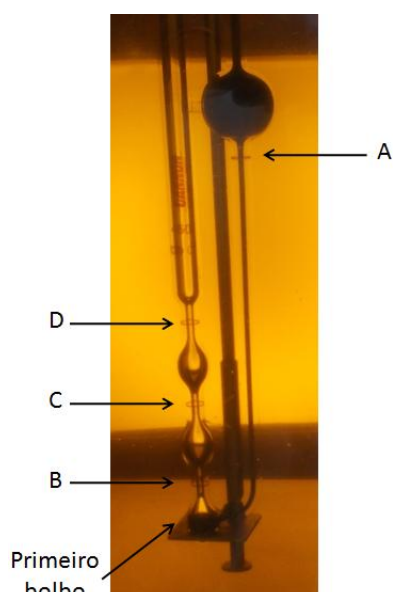


Figura 24: Viscosímetro *Cannon-Fenske* com marcas assinaladas.

*Cannon-Fenske* 400, 450, ou 500 com betume, até à marca A (Figura 24). De imediato, o viscosímetro foi inserido num banho viscosimétrico *Tamson* (Figura 25), a  $135,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ , deixando-se o betume escoar até encher cerca de 4/5 do primeiro bolbo. De seguida, colocou-se uma rolha no topo de um dos lados do viscosímetro, e deixou-se a amostra no banho durante pelo menos 30 minutos, de forma a atingir o equilíbrio térmico. Posteriormente, contabilizou-se o tempo que a amostra demorou a escoar, entre a posição B e a posição C, assim como o tempo de escoamento entre a C e a D. Para calcular a viscosidade cinemática da amostra, multiplicou-se cada tempo de escoamento (em segundos), pela respetiva constante de calibração do viscosímetro ( $k$ ), tal como demonstrado

na Equação 5. Os resultados foram obtidos com base na média dos dois valores de viscosidade calculados [58].



$$v = k \times t \quad (5)$$



Figura 25: Viscosímetro contendo a amostra de betume, no banho viscosimétrico.

### 5.6. Ductilidade (ASTM D 113)

A ductilidade do betume é a propriedade que permite avaliar a sua capacidade de alongação. Em termos experimentais, corresponde à distância a que uma amostra de betume pode ser alongada sem quebrar, a uma determinada temperatura [59].

Inicialmente prepararam-se dois moldes com betume (Figura 26), os quais foram, após 30 minutos à temperatura ambiente, colocados num banho de água a  $25,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$  durante 30 minutos. Seguidamente cortou-se o excesso de betume superficial, de forma a obter uma superfície lisa e nivelada, e colocaram-se os moldes novamente no banho, durante 85 minutos. Posto isto, iniciou-se o ensaio propriamente dito, à temperatura do banho, com a amostra a ser alongada a uma velocidade de 5 cm/min (Figura 27). Para amostras que revelaram uma distância de alongação inferior a 100 cm, registou-se o valor a que se deu a ruptura do molde. Para amostras cuja distância de alongação se verificou ser superior a 100 cm, registou-se simplesmente que a ductilidade era superior a 100. Os resultados foram obtidos com base na média de duas determinações.



Figura 26: Molde contendo betume para determinação da ductilidade.





Figura 27: Amostra de betume no ductilómetro, sujeita a uma elongação gradual.

### 5.7. Resistência ao envelhecimento - Método RTFOT (EN 12607-1)

O método RTFOT (*Rolling Thin Film Oven Test*) é utilizado para determinar a resistência de um betume ao envelhecimento, quando exposto ao calor e ao ar. Concretamente, pretende-se com este ensaio simular o envelhecimento do betume durante o processo de mistura com os agregados [60].

A nível experimental, começou por pesar-se em seis frascos de vidro,  $35,0 \pm 0,5$ g de betume (Figura 28). Dois deles foram utilizados para determinar a variação de massa devida ao envelhecimento do material, pelo que só foram pesados com a amostra após permanecerem 1 hora num exsicador. Posto isto, os seis frascos foram depositados no carrossel do forno RTFOT, ficando sujeitos a um movimento rotativo, a uma temperatura de  $163 \pm 1^\circ\text{C}$ , e a um caudal de ar de  $4000 \pm 200$  mL/min, durante 75 min (Figura 29). Findo este período de tempo, os dois frascos com betume para determinação da variação de massa, foram colocados durante 1 hora num exsicador e foram posteriormente pesados. Os valores da variação de massa normalizada foram calculados de acordo com:



Figura 28: Frasco contendo betume para o ensaio RTFOT.

$$\Delta m = \frac{m_2 - m_1}{m_1 - m_0} \times 100\% \quad (6)$$

Na equação anterior,  $m_0$  representa a massa do frasco de vidro vazio,  $m_1$  é a massa do frasco mais a massa da amostra antes do ensaio RTFOT e  $m_2$  é a massa do frasco mais a massa da amostra após RTFOT. Os resultados foram obtidos com base na média das duas determinações. O betume dos restantes quatro frascos foi utilizado para determinar a penetração e a temperatura de

amolecimento do material após RTFOT, ensaios levados a cabo exatamente da mesma forma referida anteriormente (Secções 5.1 e 5.2). Com os valores da penetração e da temperatura de amolecimento antes e após RTFOT, puderam calcular-se a penetração retida (Equação 7) e a variação da temperatura de amolecimento (Equação 8), respetivamente.

$$P_{\text{retida}} = \frac{P_{\text{RTFOT}}}{P} \times 100\% \quad (7)$$

$$\Delta T_{\text{amol}} = T_{\text{amol, RTFOT}} - T_{\text{amol}} \quad (8)$$

Nestas equações,  $P$  representa a penetração antes do RTFOT e  $P_{\text{RTFOT}}$  representa a penetração após o ensaio,  $T_{\text{amol}}$  é a temperatura de amolecimento antes do ensaio e  $T_{\text{amol, RTFOT}}$  a temperatura de amolecimento após o ensaio.



Figura 29: Forno RTFOT contendo os frascos com amostras de betume no carrossel interior.

### 5.8. Fracionamento do betume – análise SARA

O fracionamento do betume foi efetuado com o intuito de se obterem as percentagens das frações SARA de algumas amostras. A Figura 30 representa um esquema-resumo da técnica utilizada, a qual se baseou na norma ASTM D 2007-11, relativa ao fracionamento de óleos [61].

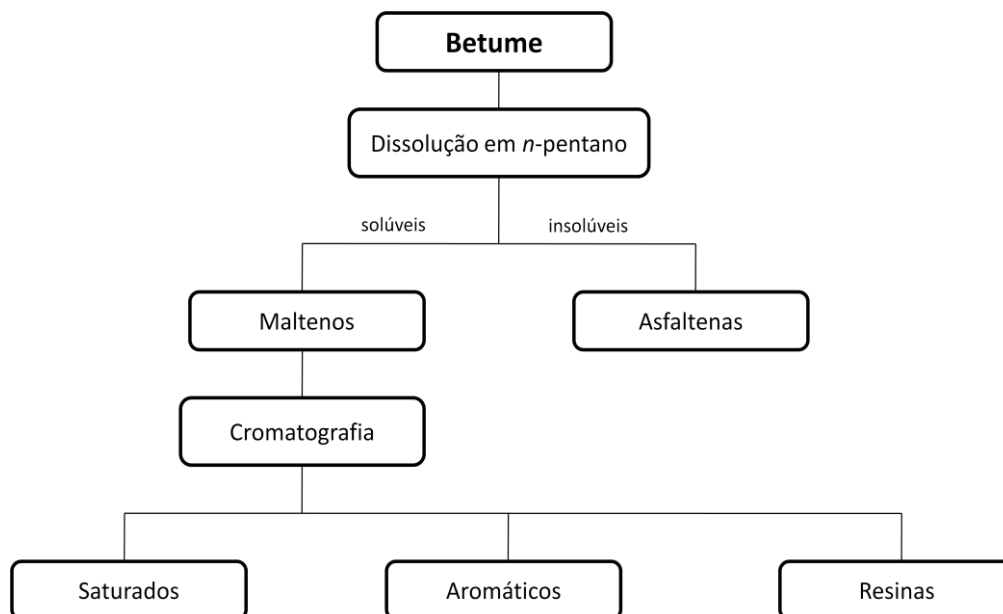


Figura 30: Esquema-resumo da técnica utilizada para fracionar o betume.

Neste ensaio, pesaram-se  $5,0 \pm 0,2$  g de amostra para um matraz, a qual foi posteriormente dissolvida em *n*-pentano. Após dissolução, a amostra foi filtrada, ficando os insolúveis (asfaltenas) retidos no filtro. A solução de maltenos resultante foi colocada num banho (a uma temperatura entre 100°C e 105°C), e sujeita a uma corrente de azoto moderada para evaporar o *n*-pentano. Posto isto, deixou-se arrefecer o matraz num exsiccador e pesou-se. Considerou-se que o solvente estava removido quando duas pesagens consecutivas, após 10 minutos de evaporação, não diferiam entre si mais de 10 mg. Uma vez conhecida a massa da amostra ( $m_{\text{amostra}}$ ) e a massa de maltenos ( $m_{\text{maltenos}}$ ), calculou-se a percentagem de asfaltenas na amostra de acordo com:

$$\% \text{ Asfaltenas} = \frac{m_{\text{amostra}} - m_{\text{maltenos}}}{m_{\text{amostra}}} \times 100 \quad (9)$$

A segunda parte do ensaio consistiu na separação dos maltenos em saturados, resinas e aromáticos, com recurso a uma coluna de percolação contendo duas secções com diferentes enchimentos (argila e argila+sílica) – Figura 31. Na Tabela 9 indicam-se os eluentes e adsorventes utilizados para separar os maltenos.

Tabela 9: Eluentes e adsorventes utilizados para separar os maltenos na análise SARA.

Fração	Eluente	Adsorvente
Saturados	<i>n</i> -pentano	----
Resinas	tolueno/acetona (1:1)	argila
Aromáticos	----	sílica

Inicialmente, pesaram-se cerca de 100 g de argila, para depositar na secção superior da coluna, e aproximadamente 50 g de argila mais 200 g de sílica-gel<sup>8</sup>, para depositar na secção inferior da coluna. De seguida, compactaram-se os enchimentos com recurso a um vibrador elétrico.

Com a coluna preparada, humedeceram-se os enchimentos com aproximadamente 75 mL de *n*-pentano, e, seguidamente, introduziu-se na coluna a amostra (maltenos), previamente diluída em 25 mL de *n*-pentano, a fim de se removerem os saturados. Após a recolha de cerca de 300 mL da solução eluída para um matraz, separaram-se as secções da coluna, ficando apenas a superior. O matraz de recolha dos saturados foi, tal como no caso da solução de maltenos, colocado num banho, sujeito a uma corrente de azoto, nas condições anteriormente descritas. Após a evaporação do solvente, deixou-se arrefecer o matraz contendo os saturados, e pesou-se. As pesagens foram realizadas sucessivamente até não diferirem mais de 10 mg, tal como explicitado para as asfaltenas. Conhecida a massa de saturados na amostra ( $m_{\text{saturados}}$ ), a percentagem de saturados foi calculada por:

$$\% \text{ Saturados} = \frac{m_{\text{saturados}}}{m_{\text{amostra}}} \times 100 \quad (10)$$

A parte superior da coluna foi lavada com cerca de 200 mL de *n*-pentano, de forma a eliminar os aromáticos que pudessem estar ainda presentes nesta parte, para que não fossem eluídos com as resinas. Após todo o solvente ter drenado, adicionaram-se à coluna 350 mL de uma mistura de tolueno e acetona (1:1), de forma a remover as resinas. A solução eluída foi recolhida para uma



Figura 31: Coluna preparada para o fracionamento dos maltenos na análise SARA.

<sup>8</sup> A sílica-gel foi previamente ativada durante 4 horas, numa estufa a 190°C, tal como sugere a norma.

ampola de decantação que, após agitação, foi deixada em repouso durante 5 minutos. Posto isto, adicionou-se à solução cerca de 10 g de cloreto de cálcio anidro, de forma a remover alguma água que pudesse existir na amostra, e deixou-se repousar a ampola durante 10 minutos. Findo este tempo, a solução no interior da ampola foi filtrada, e o matraz com a solução resultante da filtração foi colocado num banho e sujeito a uma corrente de azoto moderada, tal como se referiu anteriormente. As pesagens foram efetuadas da mesma forma que se indicou para as asfaltenas. Uma vez determinada a massa de resinas ( $m_{\text{resinas}}$ ), pôde calcular-se a sua percentagem na amostra, por:<sup>9</sup>

$$\% \text{ Resinas} = \left( 0,88 \times \frac{m_{\text{resinas}}}{m_{\text{amostra}}} \right) \times 100 \quad (11)$$

A percentagem de aromáticos foi determinada por diferença (Equação 12), uma vez que estes não foram eluídos.

$$\% \text{ Aromáticos} = 100 - (\% \text{ Saturados} + \% \text{ Resinas} + \% \text{ Asfaltenas}) \quad (12)$$

Na Figura 32 pode observar-se o aspeto das asfaltenas, resinas, saturados e aromáticos obtidos. No anexo A é feita uma discussão acerca do método usado no fracionamento SARA do betume (ASTM D 2007-11), a qual revela que os resultados obtidos não são fiáveis. Para além disso, foi apenas realizado um ensaio por amostra.

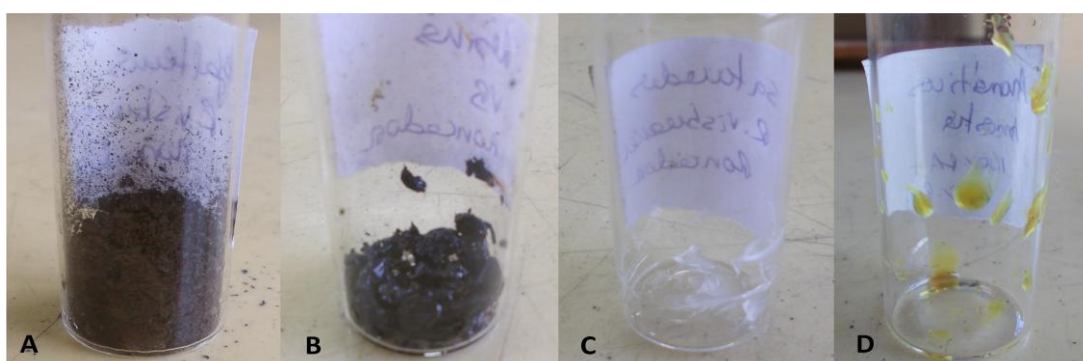


Figura 32: Aspeto das asfaltenas (A), resinas (B), saturados (C) e aromáticos (D) recolhidos na análise SARA.

<sup>9</sup> O valor 0,88 que aparece na Equação 11 é um fator corretivo sugerido pela norma, para amostras contendo um teor em resinas superior a 20% (m/m).

## **5.9. Técnicas de caracterização utilizadas**

### **5.9.1. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)**

Neste trabalho recorreu-se à espectroscopia de RMN de protão e de fósforo para caraterizar quimicamente alguns dos resíduos e formulações de betume em estudo. As soluções foram preparadas dissolvendo 2% (m/m) de amostra em 1 mL de clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ), contendo 0,03% de tetrametilsilano (TMS). Os espetros RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{31}\text{P}$  foram adquiridos num espectralómetro *Bruker Avance 300*, tendo resultado de apenas uma determinação.

### **5.9.2. Microscopia ótica**

A microscopia ótica foi utilizada para averiguar a existência de material insolúvel nalgumas das formulações de betume estudadas. Para tal utilizou-se um microscópio ótico *Zeiss Stemi 2000-C*, com uma ampliação de 200x.



## 6. Análise e discussão dos resultados obtidos

Neste capítulo efetua-se a análise e discussão dos resultados obtidos no presente trabalho. Em detalhe, na Secção 6.1 discutem-se os resultados da caracterização laboratorial dos resíduos e das formulações preparadas, averiguando-se, para cada um dos betumes em estudo, o cumprimento das especificações de mercado. Na Secção 6.2 analisa-se o efeito do ácido polifosfórico nalgumas propriedades dos betumes, confrontando-o com os resultados adquiridos por microscopia ótica. Seguidamente, na Secção 6.3 expõem-se e discutem-se os valores obtidos para as frações SARA de alguns dos resíduos e formulações em estudo. Por fim, na Secção 6.4 analisam-se os resultados relativos às análises de  $^1\text{H}$  e  $^{31}\text{P}$  RMN, efetuadas a alguns resíduos, frações SARA e formulações. De relembrar que o resíduo de vácuo e o resíduo asfáltico utilizados no presente trabalho são provenientes do crude *Arabian Light*, e que os resíduos de *visbreaker* provêm de dois crudes distintos, o *Roncador* e o *Kole*.

### 6.1. Caracterização laboratorial dos resíduos e das formulações de betume

Na Tabela 10 encontram-se os resultados da caracterização laboratorial dos resíduos de *visbreaker Roncador* (RVB *Roncador*), *visbreaker Kole* (RVB *Kole*), do resíduo de vácuo (RV) e do resíduo asfáltico (RA).

Tal como se pode verificar, o RA é o material que apresenta o menor valor de penetração (15 dmm) e o maior valor de temperatura de amolecimento (59,0 °C), sendo portanto o resíduo com maior consistência e também maior viscosidade (1079 cSt). Comparativamente ao RA, o RVB *Kole* possui uma menor consistência (dado o valor mais elevado da penetração e o valor mais baixo da temperatura de amolecimento) e uma menor viscosidade. O RV e o RVB *Roncador* possuem uma consistência idêntica, tal como se pode verificar pela semelhança dos valores de penetração e de temperatura de amolecimento (RV:  $P=278$  dmm,  $T_{\text{amol}}=35,0$  °C; RVB *Roncador*:  $P=271$  dmm,  $T_{\text{amol}}=37,8$  °C). As similitudes observadas a este nível poderão, eventualmente, permitir que o resíduo de vácuo seja substituído total ou parcialmente pelo resíduo de *visbreaker Roncador* nas formulações de betume da Refinaria de Matosinhos. Note-se que é do interesse da Refinaria gastar a menor quantidade possível de resíduo de vácuo na formulação de betumes, dado que este material pode ser utilizado para produzir outros produtos com maior interesse comercial (nomeadamente o óleo *Bright Stock*). O RVB *Roncador* apresenta ainda uma menor viscosidade que o RV (105 vs 204 cSt). De referir que os resultados obtidos para o índice de penetração ( $IP$ ) dos quatro resíduos em estudo ( $IP_{\text{RA}} = -1,5$ ;  $IP_{\text{RVB Kole}} = -1,4$ ;  $IP_{\text{RVB Roncador}} = 0,6$ ;  $IP_{\text{RV}} = -0,9$ ) se situam no intervalo típico dos betumes SOL-GEL ( $-1,5 < IP < 1,5$ ), sendo que o valor



obtido para o resíduo asfáltico está de acordo com informação encontrada na literatura para resíduos provenientes de processos de desasfaltação ( $-2 < IP < 2$ ), assim como o valor obtido para o resíduo de vácuo (os betumes *straight-run* apresentam geralmente  $-1 < IP < 1$ ) [11]. Mais à frente neste trabalho, discutir-se-ão com maior detalhe as diferenças entre alguns dos resíduos em estudo, com base nos resultados da análise SARA e de  $^1\text{H}$  RMN.

Nas Tabelas 11-14 indicam-se os resultados obtidos para as diversas formulações de betume testadas, de quatro *grades* distintos, assim como as respetivas especificações a cumprir.

Relativamente à formulação de betume 10/20 (Tabela 11), verificou-se que as misturas contendo 85% RA + 15% RVB *Kole* com e sem ácido polifosfórico (APF), não cumprem as especificações de mercado. De facto, atentando na Tabela 10, é notório que tanto o RA como o RVB *Kole*, possuem valores de temperatura de amolecimento abaixo do limite inferior da especificação para o betume 10/20. Portanto, misturando estes dois resíduos, independentemente da proporção, não é possível formular um betume com este *grade*, que cumpra as especificações. No entanto, observou-se que o RA com 0,8% APF cumpre todas as especificações de mercado, pelo que poderá constituir uma boa formulação para produzir betume com este *grade*.

No tocante à formulação de betume 35/50 (Tabela 12), verificou-se que a mistura contendo 70% RA + 30% RVB *Roncador* obedece a todas as especificações, pelo que poderá, à partida, constituir uma boa formulação para produzir betume com este *grade*.

Relativamente à formulação de betume 50/70 (Tabela 13), a mistura contendo 60% RA + 40% RVB *Roncador* + 0,8% APF cumpre todas as especificações, embora a mesma formulação sem APF pareça estar fora da especificação apenas para a temperatura de *Fraass*, por uma diferença de  $1^\circ\text{C}$  (note-se, contudo, que a incerteza associada à medição é de  $\pm 1^\circ\text{C}$ ). Neste âmbito, será de todo pertinente, no futuro, testar um maior número de misturas contendo 60% RA + 40% RVB *Roncador* com e sem APF, para confirmar os valores obtidos da temperatura de *Fraass* e a eventual possibilidade de a amostra sem ácido cumprir a especificação, até porque, geralmente, o APF não altera este parâmetro do betume [49, 50].

No que diz respeito ao betume 160/220 (Tabela 14), a formulação contendo 85% RVB *Roncador* + 15% RA cumpre todas as especificações, exceto a da penetração retida. De facto, a penetração diminuiu de forma significativa aquando do envelhecimento, passando de 180 para 57 dmm. Tal justifica-se pelo facto de a amostra conter uma quantidade significativa de resíduo de *visbreaker*, que possui uma elevada suscetibilidade ao envelhecimento. Dada a inexistência de condições de segurança na fábrica para a recolha deste resíduo de *visbreaker*, não

foi possível, a partir daqui, realizar mais formulações com este resíduo. No entanto, perspectiva-se que seja possível produzir betume 160/220, diminuindo um pouco a quantidade de resíduo de *visbreaker* e adicionando, por exemplo, resíduo de vácuo ou extrato do DAO (proveniente da unidade de extração de aromáticos – ver Secção 4.1), uma vez que possuem uma consistência idêntica à do resíduo de *visbreaker Roncador* e são menos suscetíveis ao envelhecimento.

Perante os resultados obtidos da caracterização laboratorial das diversas formulações de betume, do ponto de vista do cumprimento das especificações, as misturas contendo RA + 0,8% APF, 70% RA + 30% RVB *Roncador*, e 60% RA + 40% RVB *Roncador* + 0,8% APF parecem constituir boas formulações para o fabrico de betumes 10/20, 35/50 e 50/70, respetivamente. Portanto, o objetivo de averiguar a possibilidade de utilização do resíduo de *visbreaker* no fabrico de betumes foi cumprido com sucesso, tendo-se verificado que o RVB *Roncador* pode ser utilizado para formular betumes que cumprem as especificações. Futuramente, a aplicabilidade do RVB *Kole* deverá ser testada de forma mais exaustiva.

Tabela 10: Resultados da caracterização laboratorial do resíduo asfáltico, do resíduo de *visbreaker Roncador*, do resíduo de *visbreaker Kole* e do resíduo de vácuo.

	Penetração (dmm)	Temperatura de amolecimento (°C)	Índice de penetração	Temperatura de <i>Fraass</i> (°C)	Resistência ao envelhecimento (método RTFOT)			Viscosidade cinemática a 135 °C (cSt)	Ductilidade (cm)
					Variação de massa (%)	Aumento da temperatura de amolecimento (°C)	Penetração retida (%)		
<b>Resíduo asfáltico*</b>	15 ± 1	59,0 ± 0,3	-1,5 ± 0,03	-2 ± 1	0,09 ± 0,02	3,4 ± 0,4 ( $T_{\text{amol,RTFOT}}=62,4$ °C)	87 ± 9 ( $P_{\text{RTFOT}}=13$ dmm)	1079 ± 1	>100
<b>Resíduo de <i>visbreaker Kole</i></b>	35 ± 1	52,0 ± 0,3	-1,4 ± 0,03	----	----	----	----	292 ± 1	----
<b>Resíduo de <i>visbreaker Roncador</i></b>	271 ± 1	37,8 ± 0,3	0,6 ± 0,07	----	----	----	----	105 ± 1	----
<b>Resíduo de vácuo*</b>	278 ± 1	35,0 ± 0,3	-0,9 ± 0,08	----	----	----	----	204 ± 1	----

\* Resíduos provenientes do crude *Arabian Light*.

Tabela 11: Resultados obtidos para as formulações de betume 10/20.

	Penetração (dmm)	Temperatura de amolecimento (°C)	Índice de penetração	Temperatura de <i>Fraass</i> (°C)	Resistência ao envelhecimento (método RTFOT)			Viscosidade cinemática a 135 °C (cSt)	Ductilidade (cm)
					Variação de massa (%)	Aumento da temperatura de amolecimento (°C)	Penetração retida (%)		
Especificações	10 - 20	61,0 - 71,0	-1,5 - 0,7	A relatar*	Máx:  0,50	Máx: 10,0	Min: 55	Min: 700	>100
<b>85% RA + 15% RVB <i>Kole</i></b>	20 ± 1	58,0 ± 0,3	-1,3 ± 0,03	----	----	----	----	----	----
<b>85% RA + 15% RVB <i>Kole</i> + 0,8%APF</b>	22 ± 1	59,4 ± 0,3	-0,8 ± 0,03	----	----	----	----	----	----
<b>RA + 0,8% APF</b>	15 ± 1	62,4 ± 0,3	-0,9 ± 0,03	-2 ± 1	+0,03 ± 0,02	3,2 ± 0,4 ( $T_{\text{amol,RTFOT}}=65,6$ °C)	93 ± 9 ( $P_{\text{RTFOT}}=14$ dmm)	1370 ± 1	> 100

**NOTA:** RA = Resíduo asfáltico; RVB *Kole* = Resíduo de *visbreaker Kole*; APF = Ácido polifosfórico.

\* A informação “A relatar” indica que não há especificação para o valor, aceitando-se qualquer resultado.

Tabela 12: Resultados obtidos para as formulações de betume 35/50.

	Penetração (dmm)	Temperatura de amolecimento (°C)	Índice de penetração	Temperatura de Fraass (°C)	Resistência ao envelhecimento (método RTFOT)			Viscosidade cinemática a 135 °C (cSt)	Ductilidade (cm)
					Variação de massa (%)	Aumento da temperatura de amolecimento (°C)	Penetração retida (%)		
Especificações	35 - 50	50,0 - 58,0	-1,5 - 0,7	Máx: -5	Máx:  0,50	Máx: 11,0	Min: 53	Min: 370	>100
<b>70% RA + 30% RVB Roncador</b>	44 ± 1	50,2 ± 0,3	-1,4 ± 0,03	-7 ± 1	-0,23 ± 0,02	5,4 ± 0,4 ( $T_{\text{amol,RTFOT}}=55,6$ °C)	61 ± 3 ( $P_{\text{RTFOT}}=27$ dmm)	499 ± 1	>100
<b>70% RA + 30% RVB Roncador + 0,8% APF</b>	46 ± 1	51,2 ± 0,3	-1,1 ± 0,03	----	----	----	----	----	----
<b>70% RA + 30% RVB Roncador + 2% APF</b>	43 ± 1	52,8 ± 0,3	-0,9 ± 0,03	-4 ± 1	-0,41 ± 0,02	1,8 ± 0,4 ( $T_{\text{amol,RTFOT}}=54,6$ °C)	88 ± 3 ( $P_{\text{RTFOT}}=38$ dmm)	794 ± 1	45

**NOTA:** RA = Resíduo asfáltico; RVB *Roncador* = Resíduo de *visbreaker Roncador*; APF = Ácido polifosfórico.

Tabela 13: Resultados obtidos para as formulações de betume 50/70.

	Penetração (dmm)	Temperatura de amolecimento (°C)	Índice de penetração	Temperatura de <i>Fraass</i> (°C)	Resistência ao envelhecimento (método RTFOT)			Viscosidade cinemática a 135 °C (cSt)	Ductilidade (cm)
					Variação de massa (%)	Aumento da temperatura de amolecimento (°C)	Penetração retida (%)		
Especificações	50 - 70	46,0 - 54,0	-1,5 - 0,7	Máx: -8	Máx:  0,50	Máx: 11,0	Min: 50	Min: 295	>100
<b>60% RA + 40% RVB <i>Roncador</i></b>	65 ± 1	47,2 ± 0,3	-1,3 ± 0,04	-7 ± 1	-0,39 ± 0,02	6,4 ± 0,4 ( $T_{\text{amol,RTFOT}}=53,6$ °C)	51 ± 2 ( $P_{\text{RTFOT}}=33$ dmm)	458 ± 1	>100
<b>50% RA + 50% RVB <i>Roncador</i> + 0,8% APF</b>	86 ± 1	46,0 ± 0,3	-0,9 ± 0,04	----	----	----	----	----	----
<b>55% RA + 45% RVB <i>Roncador</i> + 0,9% APF</b>	74 ± 1	48,2 ± 0,3	-0,7 ± 0,04	----	----	----	----	----	----
<b>60% RA + 40% RVB <i>Roncador</i> + 0,8% APF</b>	60 ± 1	49,4 ± 0,3	-0,9 ± 0,04	-8 ± 1	-0,49 ± 0,02	5,8 ± 0,4 ( $T_{\text{amol,RTFOT}}=55,2$ °C)	67 ± 2 ( $P_{\text{RTFOT}}=40$ dmm)	591 ± 1	>100

**NOTA:** RA = Resíduo asfáltico; RVB *Roncador* = Resíduo de *visbreaker Roncador*; APF = Ácido polifosfórico.

Tabela 14: Resultados obtidos para as formulações de betume 160/220.

	Penetração (dmm)	Temperatura de amolecimento (°C)	Índice de penetração	Resistência ao envelhecimento (método RTFOT)			Viscosidade cinemática a 135 °C (cSt)	Ductilidade (cm)
				Variação de massa (%)	Aumento da temperatura de amolecimento (°C)	Penetração retida (%)		
Especificações	160 - 220	35,0 - 43,0	-1,5 - 0,7	Máx:  1,00	Máx: 11,0	Min: 37	Min: 135	>100
<b>70% RVB Roncador + 30% RA</b>	141 ± 1	40,8 ± 0,3	-1,2 ± 0,05	----	----	----	----	----
<b>85% RVB Roncador + 15% RA</b>	180 ± 1	38,2 ± 0,3	-1,3 ± 0,06	-0,77 ± 0,02	9,8 ± 0,4 ( $T_{\text{amol,RTFOT}}=48,0\text{ °C}$ )	32 ± 0,6 ( $P_{\text{RTFOT}}=57\text{ dmm}$ )	150 ± 1	>100

**NOTA:** RA = Resíduo asfáltico; RVB *Roncador* = Resíduo de *visbreaker Roncador*.

## 6.2. Efeito do ácido polifosfórico nas propriedades do betume

Tal como foi referido na Secção 3.2, é expectável que o APF provoque um aumento da temperatura de amolecimento, da viscosidade e do índice de penetração e, geralmente, uma diminuição da penetração (embora tenham já sido reportados casos em que o APF tem um efeito muito pouco significativo na penetração do material [44]).

A fim de averiguar, com maior detalhe, o efeito do APF nalgumas das propriedades das formulações de betume anteriormente referidas, apresenta-se na Tabela 15 uma comparação dos seus valores medidos neste trabalho. Incluem-se também resultados obtidos anteriormente no Laboratório da Refinaria de Matosinhos para a formulação contendo 55% RV + 45% RA, com e sem APF.

Tabela 15: Efeito do ácido polifosfórico (APF) nalgumas propriedades do betume.

Formulação	Penetração (dmm)	Temperatura de amolecimento (°C)	Índice de penetração
85% RA + 15% RVB <i>Kole</i>	20	58,0	-1,2
85% RA + 15% RVB <i>Kole</i> + 0,8% APF	22	59,4	-0,8
<b>Variação</b>	<b>+2</b>	<b>+1,4</b>	<b>+0,4</b>
RA	15	59,0	-1,5
RA + 0,8% APF	15	62,4	-0,9
<b>Variação</b>	<b>0</b>	<b>+3,4</b>	<b>+0,6</b>
70% RA + 30% RVB <i>Roncador</i>	44	50,2	-1,4
70% RA + 30% RVB <i>Roncador</i> + 0,8% APF	46	51,2	-1,1
<b>Variação</b>	<b>+2</b>	<b>+1</b>	<b>+0,3</b>
70% RA + 30% RVB <i>Roncador</i>	44	50,2	-1,4
70% RA + 30% RVB <i>Roncador</i> + 2% APF	43	52,8	-0,8
<b>Variação</b>	<b>-1</b>	<b>+2,6</b>	<b>+0,6</b>
60% RA + 40% RVB <i>Roncador</i>	65	47,2	-1,3
60% RA + 40% RVB <i>Roncador</i> + 0,8% APF	60	49,4	-0,9
<b>Variação</b>	<b>-5</b>	<b>+2,2</b>	<b>+0,4</b>
55% RV + 45% RA *	75	44,8	-1,6
55% RV + 45% RA + 0,8% APF *	63	47,8	-1,0
<b>Variação</b>	<b>-12</b>	<b>+3,0</b>	<b>+0,6</b>

\* Resultados obtidos anteriormente no Laboratório da Refinaria de Matosinhos.



Atentando na Tabela 15, é notório que a formulação contendo 60% RA + 40% RVB *Roncador* foi a que sofreu uma variação mais pronunciada na penetração, pela adição do APF (variação de -5 dmm), não se tendo verificado alterações substanciais nas restantes formulações do presente estudo. Tendo em conta que a adição do APF ao resíduo asfáltico não produz alterações na penetração, as variações que se observam a este nível na referida formulação devem-se, certamente, à atuação do APF no RVB *Roncador*. Em misturas contendo RA e RVB, com quantidades de RVB inferiores a 40% (m/m), parecem não ser observadas alterações significativas na penetração do material (devendo salientar-se que estão em causa dois resíduos de *visbreaker* diferentes, *Roncador* e *Kole*). De notar que a formulação contendo 55% RV + 45% RA, preparada no âmbito de um estudo anteriormente realizado pelo Laboratório da Refinaria de Matosinhos, sofreu uma variação muito significativa na penetração: -12 dmm em contraposição aos valores de -5 a +2 dmm deste trabalho. Atentando a esta diferença seria recomendável repetir o ensaio levado a cabo pelo Laboratório da Refinaria de Matosinhos. Na globalidade, é notório que tanto o RV como o RVB *Roncador* são resíduos em que a atuação do ácido é mais evidente, em termos de penetração, comparativamente ao RA.

Em termos de temperatura de amolecimento, o resíduo asfáltico foi o que sofreu uma variação mais pronunciada pela adição do APF, pelo que será, certamente, o resíduo mais favorável à atuação do ácido, no que toca a esta propriedade. Note-se ainda que a adição de RVB ou de RV ao RA parece, de alguma forma, inibir o efeito do APF na temperatura de amolecimento, sendo a inibição provocada pelo RVB mais significativa. Por outro lado, as menores variações que se observam, quando o resíduo de *visbreaker* ou o resíduo de vácuo são adicionados ao resíduo asfáltico, poderão dever-se, não a uma inibição mas a um efeito de diluição, isto é, o RVB e o RV poderão ser resíduos que, só por si, não são suscetíveis à atuação do APF, em termos de alteração da temperatura de amolecimento.

Relativamente ao índice de penetração, denota-se um aumento em todos os casos, tal como esperado, indiciando que o betume se tornou mais elástico (mais GEL) com o APF. De salientar contudo que a adição de 0,8% de APF às formulações parece produzir efeitos mais significativos quando adicionado ao RA ou à mistura contendo RA e RV. As formulações com RA e RVB, com a mesma quantidade de ácido, sofrem variações menores.

Tal como se constata pela análise das Tabelas 10-13, a adição de 0,8% de APF não provocou, no geral, alterações nem na temperatura de *Fraass* nem na ductilidade das formulações, tal como era esperado, tendo-se verificado um aumento da viscosidade cinemática. No entanto, a adição de 2% de APF à mistura contendo 70% RA + 30% RVB *Roncador* conduziu a uma perda de

ductilidade e de resistência ao frio (Tabela 12). Tal evidencia que a quantidade de ácido usada foi excessiva, tendo promovido, muito provavelmente, a destruição da estrutura micelar do material e, por conseguinte, uma diminuição da qualidade do betume. Na literatura são referidos casos em que o APF faz aumentar o teor de asfaltenas presente no betume, as quais parecem formar-se a partir das restantes frações SARA [44]. Ora, neste caso, é possível que o APF tenha atuado dessa forma, uma vez que a perda de ductilidade está, provavelmente, relacionada com uma diminuição do teor de resinas, fração que se sabe ter um papel preponderante na ductilidade do material. Os resultados patentes na Tabela 15 mostram que, ao aumentar-se a percentagem de APF de 0,8% para 2% na formulação com 70% RA + 30% RVB *Roncador*, as alterações nas propriedades tornaram-se mais evidentes.

De forma a observar a estrutura microscópica de algumas formulações em estudo, e a eventual existência de material insolúvel, recorreu-se à microscopia ótica. Nas Figuras 33 e 34 podem observar-se as imagens obtidas para o RA e para a formulação contendo RA + 0,8% APF, respetivamente.

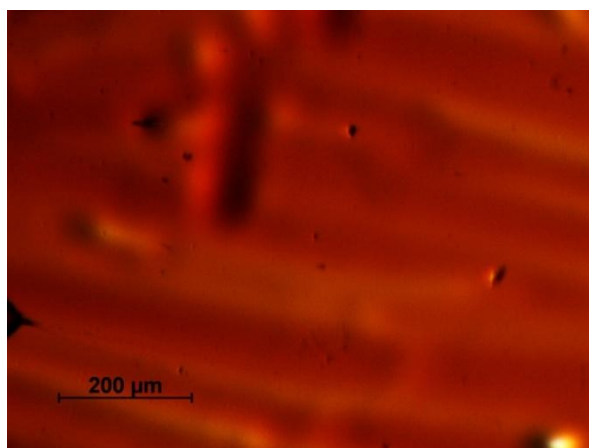


Figura 33: Resíduo asfáltico observado ao microscópio ótico.

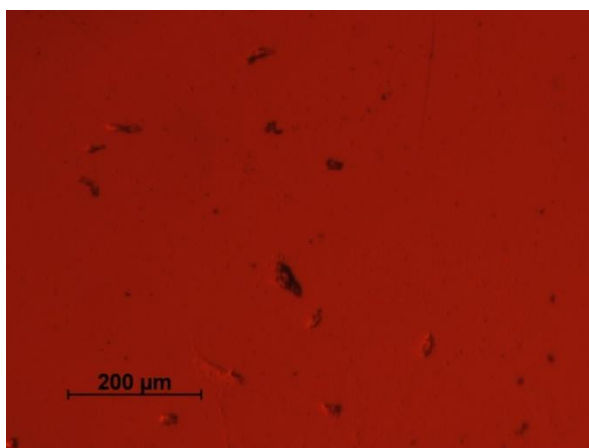


Figura 34: Formulação contendo RA + 0,8% APF observada ao microscópio ótico.

As figuras evidenciam que a adição do APF ao resíduo asfáltico parece não ter despoletado alterações notórias na sua estrutura microscópica, (os aglomerados de maior dimensão que se observam na Figura 34 são impurezas), não se verificando a existência de material sólido. Tal poderá estar relacionado com o facto de as asfaltenas do RA estarem bastante estabilizadas no material.

Nas Figuras 35, 36 e 37 estão representadas as imagens obtidas por microscopia ótica das formulações contendo 70% RA + 30% RVB *Roncador* sem APF, com 0,8% APF e com 2% APF, respetivamente.

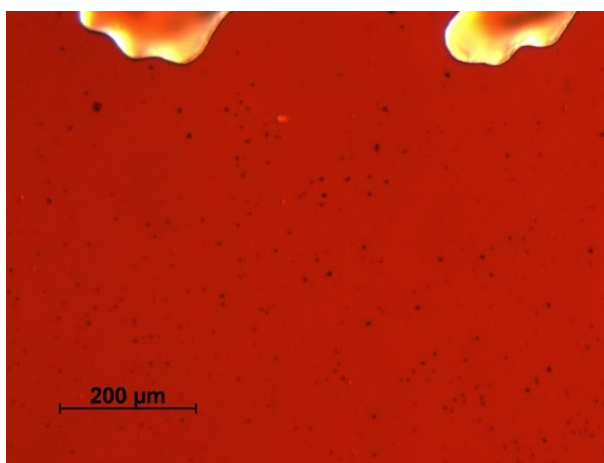


Figura 35: Imagem obtida por microscopia ótica da formulação contendo 70% RA + 30% RVB *Roncador*.

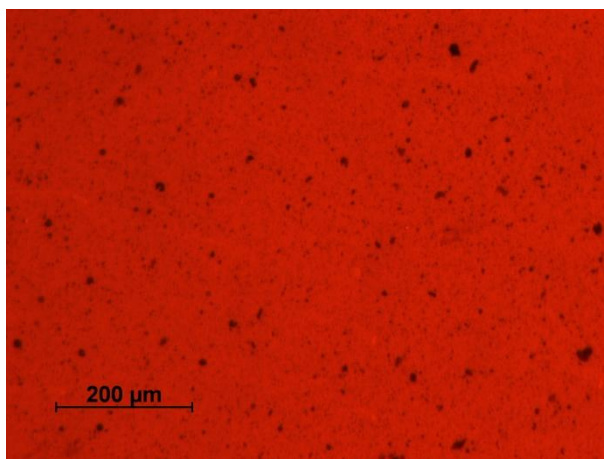


Figura 36: Imagem obtida por microscopia ótica da formulação contendo 70% RA + 30% RVB *Roncador* + 0,8% APF.

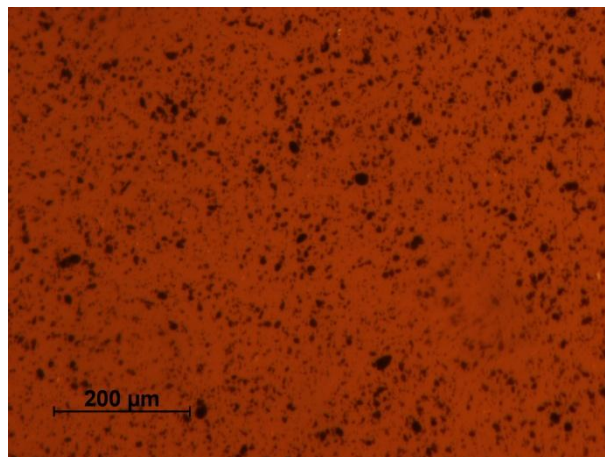


Figura 37: Imagem obtida por microscopia ótica da formulação contendo 70% RA + 30% RVB *Roncador* + 2% APF.

Na Figura 35 é observável a existência de material sólido, o que não é notório nas formulações contendo RA com ou sem APF (Figuras 33 e 34). Portanto, esta diferença na microestrutura deve-se, certamente, à presença do RVB. De facto, os resíduos de *visbreaker* apresentam, geralmente, um menor rácio resinas/asfaltenas, comparativamente a outros resíduos (nomeadamente ao resíduo asfáltico), pelo que as asfaltenas se encontram menos estabilizadas no material, havendo portanto maior tendência para coalescerem. Comparando agora as Figuras 35-37, denota-se que a adição do APF induz a floculação das asfaltenas, havendo formação de material insolúvel, fenómeno já reportado na literatura [36, 52]. Tal está intimamente relacionado com o facto de as asfaltenas do resíduo de *visbreaker* se encontrarem pouco estabilizados no material, reagindo facilmente com o ácido. Para além disso, verifica-se que quanto maior a quantidade de ácido adicionada, mais notória é a precipitação, parecendo existir um aumento da quantidade de asfaltenas, as quais se poderão ter formado a partir das restantes frações SARA, tal como mencionado anteriormente.

Nas Figuras 38 e 39 representam-se as imagens obtidas por microscopia ótica das formulações contendo 60% RA + 40% RVB *Roncador* sem ácido e com 0,8% de ácido, respetivamente.

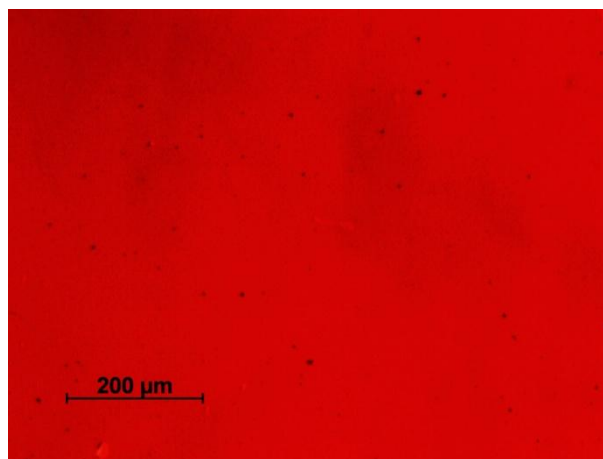


Figura 38: Formulação contendo 60% RA + 40% RVB *Roncador* observada ao microscópio ótico.

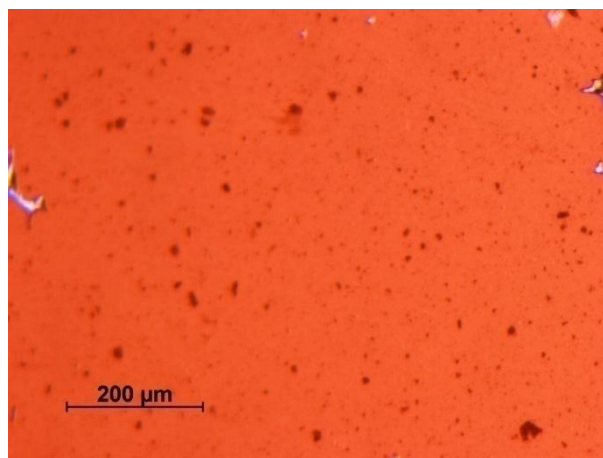


Figura 39: Formulação contendo 60% RA + 40% RVB *Roncador* + 0,8% APF observada ao microscópio ótico.

Pela análise das Figuras 38 e 39, observa-se, mais uma vez, que o ácido induz a precipitação das asfaltenas do material.

A formação de material insolúvel nalgumas das formulações observadas ao microscópio, parece não se correlacionar com a variação na penetração induzida pelo ácido (Tabela 15). Por exemplo, na amostra contendo 60% RA + 40% RVB *Roncador* + 0,8% APF verificou-se uma variação de 5 dmm na penetração devida ao ácido, notando-se, paralelamente, que ocorreu precipitação das asfaltenas. No entanto, a amostra contendo 70% RA + 30% RVB *Roncador* + 0,8% APF não variou em termos de penetração, comparativamente à formulação sem ácido, tendo-se verificado igualmente a formação de material insolúvel. No caso do RA, nem houve alteração da penetração com a adição do APF, nem se observou a formação de material precipitado.

Analisando agora as alterações ao nível da temperatura de amolecimento e do índice de penetração (Tabela 15), denota-se que talvez haja uma correlação entre a variação destas

propriedades com a adição do APF, e a coalescência das asfaltenas, observada nalgumas das formulações em estudo. De facto, foi no caso da modificação do resíduo asfáltico com 0,8% de APF que se notou uma alteração mais pronunciada na temperatura de amolecimento (+3,4 °C) e no *IP* (+0,6), não se tendo observado a formação de material precipitado. Já as amostras contendo resíduo de *visbreaker* e a mesma quantidade de ácido (60% RA + 40% RVB *Roncador* + 0,8% APF e 70% RA + 30% RVB *Roncador* + 0,8% APF), sofreram alterações menos significativas na temperatura de amolecimento e no *IP*, tendo-se em ambos os casos observado a formação de material insolúvel. Eventualmente, no caso destas amostras que contêm resíduo de *visbreaker*, o APF poderá ter reagido preferencialmente com os componentes destabilizados, provocando a sua coalescência, tendo por isso uma contribuição menos efetiva na alteração das propriedades mencionadas. Contudo, para confirmar que, de facto, existe esta relação entre a formação de material insolúvel pela adição do APF e a variação da temperatura de amolecimento e do *IP*, seria necessário analisar mais amostras de betume.

Na Tabela 16 representam-se resultados relativos ao envelhecimento (método RTFOT) de algumas das formulações em estudo, a fim de averiguar o efeito do APF no envelhecimento do material.

Tal como esperado, as misturas contendo resíduo de *visbreaker* sofrem, no geral, variações mais significativas das suas propriedades, aquando do envelhecimento, sendo tanto mais notórias quanto maior a percentagem de RVB. De notar que a adição de RVB ao RA faz com que a variação de massa se torne negativa (isto é, potencia a perda de massa das amostras). De facto, e tal como já foi referido anteriormente na Secção 3.1.1, os resíduos de *visbreaker* possuem uma menor estabilidade do que os outros resíduos de petróleo, sendo por isso mais suscetíveis ao envelhecimento. De salientar que no caso do RA e da formulação contendo RA + 0,8% APF, as alterações mais notórias, devidas ao envelhecimento, observam-se ao nível da temperatura de amolecimento, sendo que a penetração e a variação de massa sofrem apenas alterações subtis.

A adição de APF parece tornar as formulações de betume menos suscetíveis ao envelhecimento, sobretudo as que contêm resíduo de *visbreaker*. De facto, observam-se menores variações na penetração e na temperatura de amolecimento das formulações quando contêm o ácido. No entanto, no caso das misturas com resíduo de *visbreaker*, a perda de massa acentua-se na presença de APF. No caso do resíduo asfáltico, o envelhecimento provoca um ligeiro aumento de massa (+0,09%), embora o ácido pareça travar, de alguma forma, esse aumento. Eventualmente, o APF ao reagir com o RA e com as formulações de betume contendo RVB,

poderá originar espécies que volatilizam à temperatura do ensaio RTFOT (163°C), contribuindo assim para a perda de massa no envelhecimento.

Tabela 16: Efeito do ácido polifosfórico no envelhecimento do betume.

Formulação	Penetração (dmm)			Temperatura de amolecimento (°C)			Variação de massa (%)
	Antes RTFOT	Após RTFOT	Variação	Antes RTFOT	Após RTFOT	Variação	
60% RA + 40% RVB <i>Roncador</i>	65	33	-32	47,2	53,6	+6,4	-0,39
60% RA + 40% RVB <i>Roncador</i> + 0,8% APF	60	40	-20	49,4	55,2	+5,8	-0,49
70% RA + 30% RVB <i>Roncador</i>	44	27	-17	50,2	55,6	+5,4	-0,23
70% RA + 30% RVB <i>Roncador</i> + 2% APF	43	38	-5	52,8	54,6	+1,8	-0,41
RA	15	13	-2	59,0	62,4	+3,4	+0,09
RA + 0,8% APF	15	14	-1	62,4	65,6	+3,2	+0,03

### 6.3. Resultados obtidos das análises SARA

Na Tabela 17 encontram-se os resultados obtidos para as frações SARA do resíduo de vácuo e do resíduo de *visbreaker Roncador*, assim como para as formulações de betume que cumpriram as especificações. Para além disso, indicam-se também os valores do rácio resinas/asfaltenas e do índice coloidal ( $I_c$ ), que fornecem informação acerca da estabilidade coloidal dos betumes.

Tendo em conta os resultados da Tabela 17, o RVB *Roncador* aparece mais rico em asfaltenas que o RV, o que está de acordo com a informação relativa aos resíduos de *visbreaker* mencionada na literatura [36, 38]. Os teores de resinas e saturados destes dois resíduos não diferem consideravelmente, embora a percentagem de aromáticos do RV seja um pouco mais elevada.

Tendo em conta a informação da literatura, quanto maior a quantidade de asfaltenas, mais viscoso o material, menor a sua penetração, e maior a sua temperatura de amolecimento e o seu índice de penetração. Para além disso, quanto maior o teor de aromáticos e saturados, menor a temperatura de amolecimento do material e a viscosidade, e maior a sua penetração. Ora, o RVB *Roncador*, que contém um teor mais elevado de asfaltenas e um menor teor de aromáticos que o resíduo de vácuo, possui, de facto, uma penetração mais baixa e uma temperatura de amolecimento e um  $IP$  mais elevados (Tabela 10).

Tabela 17: Resultados da análise SARA com indicação do rácio resinas/asfaltenas e do  $I_c$ .

Resíduo/Formulação	Asfaltenas (%)	Resinas (%)	Aromáticos (%)	Saturados (%)	Rácio Resinas/Asfaltenas	$I_c$
Resíduo de vácuo	17,2	32,3	39,2	11,2	1,88	0,397
Resíduo de <i>visbreaker Roncador</i>	25,2	30,9	33,9	10,0	1,22	0,545
RA + 0,8% APF (Betume 10/20)	35,0	32,0	30,5	2,41	0,92	0,598
70% RA + 30% RVB <i>Roncador</i> (Betume 35/50)	24,0	37,2	32,8	6,09	1,55	0,430
60% RA + 40% RVB <i>Roncador</i> + 0,8% APF (Betume 50/70)	23,6	35,2	32,1	9,09	1,49	0,486

No entanto, as diferenças nas percentagens destas frações SARA são muito significativas, comparativamente às pequenas variações que se observam nas propriedades destes dois resíduos, designadamente na penetração ( $P_{RV}$ = 278 dmm,  $P_{RVB \text{ Roncador}}$ = 271 dmm) e na temperatura de amolecimento (RV:  $T_{amol}$ = 35,0 °C; RVB *Roncador*:  $T_{amol}$ = 37,8 °C). De referir ainda que os resultados obtidos para as referidas frações SARA são incoerentes com os valores da viscosidade cinemática dos resíduos, uma vez que o RVB *Roncador* apresenta uma viscosidade de 105 cSt e o RV de 204 cSt. O facto de o resíduo de *visbreaker Roncador* apresentar uma maior percentagem de asfaltenas que o resíduo de vácuo poderá traduzir-se, futuramente, numa melhor adesividade, dado que as asfaltenas contribuem de forma significativa para a adesão do betume aos agregados minerais. O valor do rácio resinas/asfaltenas é mais baixo no caso do RVB *Roncador*, indiciando que as asfaltenas deste resíduo se encontram menos estabilizadas pelas resinas que as do RV, tal como esperado. Este resultado é ainda coerente com a tendência que se observa nos valores do índice coloidal, já que o RVB *Roncador* possui um  $I_c$  mais elevado, o que significa que está mais próximo de uma estrutura GEL que o RV.

No tocante às formulações de betume que cumpriram as especificações, a mistura com RA + 0,8% APF é a que possui uma maior percentagem de asfaltenas e um menor teor de saturados. Estes resultados são coerentes com os obtidos para a sua penetração ( $P$ =15 dmm), temperatura de amolecimento ( $T_{amol}$ = 62,4 °C) e viscosidade cinemática ( $\nu$ =1370 cSt) – Tabela 11. De notar que o valor aparentemente elevado do teor de asfaltenas, pode constituir um indício de



uma boa adesividade aos agregados minerais. Quanto ao teor de aromáticos, parece não variar consideravelmente nas três formulações, observando-se um aumento gradual do teor de saturados à medida que o *grade* aumenta, o que faz sentido visto que, quanto maior o teor de saturados, menor a consistência do material. O teor de resinas é mais elevado na formulação de betume 35/50. Relativamente aos resultados do rácio resinas/asfaltenas, as asfaltenas parecem estar menos estabilizadas pelas resinas no betume 10/20, o que é coerente com o valor de  $I_c$  obtido para esta formulação, que é de todos o mais elevado.

#### 6.4. Resultados obtidos da espectroscopia de ressonância magnética nuclear

A espectroscopia de  $^1\text{H}$  RMN foi utilizada para caraterizar não só o resíduo asfáltico, o resíduo de vácuo e o resíduo de *visbreaker Roncador*, mas também os saturados, aromáticos e resinas dos dois últimos resíduos e algumas das formulações de betume em estudo, incluindo as que cumpriram as especificações.

Na Figura 40 mostra-se, a título de exemplo, o espectro de  $^1\text{H}$  RMN obtido para a mistura RA + 0,8% APF, já que os das restantes formulações e resíduos são semelhantes. Os resultados da integração dos espectros encontram-se nas Tabelas 18, 19 e 20, devendo salientar-se que os intervalos do desvio químico foram selecionados de acordo com o que se encontra publicado na literatura para os produtos petrolíferos [62, 63]. No entanto, dada a enorme variedade de prótons e de ambientes químicos que existem no betume, é importante compreender que há picos nos espectros que se encontram sobrepostos [64].

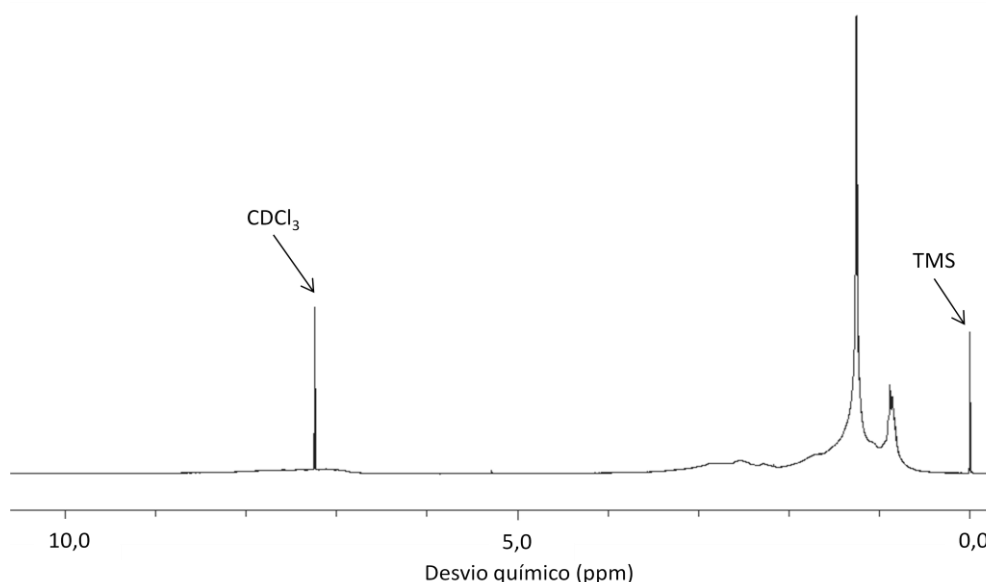


Figura 40: Espectro de  $^1\text{H}$  RMN obtido para a mistura RA + 0,8% APF. Os espectros das restantes formulações e resíduos são semelhantes ao apresentado.

Atentando na informação da Tabela 18, verifica-se que, globalmente, os resultados obtidos para os três resíduos estudados parecem não diferir de forma significativa, apresentando entre si um teor semelhante de hidrogénios alifáticos (intervalo 0,5-6,0 ppm: RA – 92,4%; RVB *Roncador* – 93,2%; RV – 94,0%) e aromáticos (intervalo 6,0-9,3 ppm: RA – 7,6%; RVB *Roncador* – 6,8%; RV – 6,0%). O RA possui uma percentagem ligeiramente inferior de hidrogénios alifáticos e, naturalmente, uma maior percentagem de hidrogénios aromáticos, comparativamente ao RV. De recordar que o resíduo asfáltico se obtém a partir do resíduo de vácuo por desasfaltação, um processo de extração líquido-líquido que utiliza propano para extrair os componentes parafínicos de menor peso molecular do RV, resultando daí um resíduo com um carácter mais aromático (RA).

Efetuada uma análise mais detalhada dos resultados, verifica-se que o RVB *Roncador* possui uma maior quantidade de hidrogénios no intervalo do desvio químico 0,5-1 ppm, do que os restantes resíduos (sobretudo quando comparado com o RA). Tal poderá significar que este resíduo de *visbreaker* possui mais componentes nafténicos, e/ou mais grupos CH<sub>3</sub> terminais (γ CH<sub>3</sub>), o que indicia a existência de cadeias parafínicas mais ramificadas.

No intervalo 1,0-1,7 ppm, o RA possui uma percentagem de hidrogénios (53,8%) inferior à do RV (57,7%) e à do RVB *Roncador* (57,7%), enquanto estes últimos apresentam valores equivalentes. Tal poderá significar que o resíduo de vácuo e o resíduo de *visbreaker Roncador* possuem cadeias parafínicas mais longas que o resíduo asfáltico. De notar que os hidrogénios do intervalo mencionado constituem a maior parte dos protões alifáticos presentes nestes materiais.

Adicionalmente, os resultados relativos aos resíduos parecem apontar ou para a ausência de olefinas, tendo em conta a inexistência de hidrogénios olefínicos (4,5-6,0 ppm), ou para a presença de olefinas totalmente substituídas, tendo em conta os sinais detetados em 1,9-2,1 ppm. Por outro lado, os sinais quantificados neste intervalo poderão não pertencer a olefinas totalmente substituídas, mas sim a protões adjacentes a átomos de enxofre, presentes, por exemplo, em estruturas tipo SCH<sub>n</sub>, que aparecem entre 1,8-3,0 ppm, conforme refere a literatura [64]. Ora, uma vez que as olefinas não estão presentes nos petróleos brutos, formando-se durante os processos de refinação, por reação química, não é exetável que o resíduo de vácuo e o resíduo asfáltico possuam olefinas, dado que estão apenas envolvidos em processos de separação e não de reação química. No entanto, sendo o RVB *Roncador* proveniente de um processo de *cracking* térmico, seria provável que o seu espectro de <sup>1</sup>H RMN possuísse sinal no intervalo 4,5-6,0 ppm, o que não é notório.

Tabela 18: Resultados obtidos por  $^1\text{H}$  RMN para alguns resíduos em estudo.

Intervalo do desvio químico (ppm)	Tipo de hidrogénio	Quantificação (%)		
		Resíduo Asfáltico (RA)	Resíduo de <i>visbreaker</i> Roncador (RVB Roncador)	Resíduo de vácuo (RV)
0,5-1,0	$\gamma$ CH <sub>3</sub> , alguns CH e CH <sub>2</sub> nafténicos	16,8	18,4	17,8
1,0-1,7	$\beta$ CH <sub>2</sub> e alguns $\beta$ CH	53,8	57,7	57,7
1,7-1,9	Maioria dos $\beta$ CH e alguns $\beta$ CH <sub>2</sub>	4,4	3,9	3,9
1,9-2,1	$\alpha$ CH <sub>3</sub> em olefinas (apenas se surgirem picos associado à região 4,5-6,0 ppm)	2,4	2,2	2,0
2,1-2,4	$\alpha$ CH <sub>3</sub> em carbonos aromáticos	3,2	2,9	2,8
2,4-3,5	$\alpha$ CH e CH <sub>2</sub> em carbonos aromáticos	11,1	8,1	9,1
3,5-4,5	<i>Bridging</i> CH <sub>2</sub> (difenilmetano)	0,8	0,0	0,7
4,5-6,0	Olefínicos	0,0	0,0	0,0
<b>0,5-6,0</b>	<b>Alifáticos</b>	<b>92,4</b>	<b>93,2</b>	<b>94,0</b>
6,0-7,2	Mono-aromáticos	2,5	2,6	2,0
7,2-8,3	Di-aromáticos e alguns tri- e tetra-aromáticos	4,2	3,7	3,6
8,3-8,9	Alguns tri- e tetra-aromáticos	0,7	0,6	0,5
8,9-9,3	Alguns tetra-aromáticos	0,2	0,0	0,0
<b>6,0-9,3</b>	<b>Aromáticos</b>	<b>7,6</b>	<b>6,8</b>	<b>6,0</b>

Tabela 19: Resultados obtidos por  $^1\text{H}$  RMN para os saturados, aromáticos e resinas do resíduo de vácuo e do resíduo de *visbreaker Roncador*.

Intervalo do desvio químico (ppm)	Tipo de hidrogénio	Quantificação (%)					
		Resíduo de vácuo			Resíduo de <i>visbreaker Roncador</i>		
		Saturados	Aromáticos	Resinas	Saturados	Aromáticos	Resinas
0,5-1,0	$\gamma$ $\text{CH}_3$ , alguns CH e $\text{CH}_2$ nafténicos	21,4	18,3	17,6	22,3	15,6	18,3
1,0-1,7	$\beta$ $\text{CH}_2$ e alguns $\beta$ CH	73,7	57,6	55,8	73,2	49,8	56,7
1,7-1,9	Maioria dos $\beta$ CH e alguns $\beta$ $\text{CH}_2$	2,4	4,0	4,8	2,7	4,2	4,8
1,9-2,1	$\alpha$ $\text{CH}_3$ em olefinas (apenas se surgirem picos associado à região 4,5-6,0 ppm)	0,9	1,8	2,8	1,1	2,3	2,7
2,1-2,4	$\alpha$ $\text{CH}_3$ em carbonos aromáticos	0,6	2,6	3,5	0,2	3,9	3,5
2,4-3,5	$\alpha$ CH e $\text{CH}_2$ em carbonos aromáticos	0,9	9,5	13,7	0,2	12,7	13,2
3,5-4,5	<i>Bridging</i> $\text{CH}_2$ (difenilmetano)	0,0	0,2	1,1	0,0	0,8	0,2
4,5-6,0	Olefínicos	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0
<b>0,5-6,0</b>	<b>Alifáticos</b>	<b>99,8</b>	<b>94,1</b>	<b>99,3</b>	<b>100,0</b>	<b>89,4</b>	<b>99,3</b>
6,0-7,2	Mono-aromáticos	0,2	2,6	----	0,0	3,3	----
7,2-8,3	Di-aromáticos e alguns tri- e tetra-aromáticos	0,0	3,1	----	0,0	6,6	----
8,3-8,9	Alguns tri- e tetra-aromáticos	0,0	0,2	0,0	0,0	0,8	0,0
8,9-9,3	Alguns tetra-aromáticos	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>6,0-9,3</b>	<b>Aromáticos</b>	<b>0,2</b>	<b>5,9</b>	<b>0,7</b>	<b>0,0</b>	<b>10,6</b>	<b>0,7</b>

Tabela 20: Resultados obtidos por  $^1\text{H}$  RMN para algumas formulações de betume em estudo.

Intervalo do desvio químico (ppm)	Tipo de hidrogénio	Quantificação (%)			
		RA + 0,8% APF	70% RA + 30% RVB <i>Roncador</i>	60% RA + 40% RVB <i>Roncador + 0,8% APF</i>	60% RA + 40% RVB <i>Roncador</i>
0,5-1,0	$\gamma$ CH <sub>3</sub> , alguns CH e CH <sub>2</sub> nafténicos	16,7	17,3	17,3	17,5
1,0-1,7	$\beta$ CH <sub>2</sub> e alguns $\beta$ CH	52,3	54,4	53,6	55,4
1,7-1,9	Maioria dos $\beta$ CH e alguns $\beta$ CH <sub>2</sub>	4,3	4,1	4,2	4,2
1,9-2,1	$\alpha$ CH <sub>3</sub> em olefinas (apenas se surgirem picos associado à região 4,5-6,0 ppm)	2,5	2,2	2,4	2,3
2,1-2,4	$\alpha$ CH <sub>3</sub> em carbonos aromáticos	3,5	3,3	3,6	3,0
2,4-3,5	$\alpha$ CH e CH <sub>2</sub> em carbonos aromáticos	12,0	10,4	10,6	10,0
3,5-4,5	<i>Bridging</i> CH <sub>2</sub> (difenilmetano)	1,2	0,9	0,9	0,3
4,5-6,0	Olefínicos	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>0,5-6,0</b>	<b>Alifáticos</b>	<b>92,5</b>	<b>92,6</b>	<b>92,5</b>	<b>92,7</b>
6,0-7,2	Mono-aromáticos	2,2	2,2	2,3	2,8
7,2-8,3	Di-aromáticos e alguns tri- e tetra-aromáticos	4,5	4,3	4,3	4,0
8,3-8,9	Alguns tri- e tetra-aromáticos	0,7	0,7	0,7	0,5
8,9-9,3	Alguns tetra-aromáticos	0,2	0,2	0,2	0,0
<b>6,0-9,3</b>	<b>Aromáticos</b>	<b>7,5</b>	<b>7,4</b>	<b>7,5</b>	<b>7,3</b>

Dos três resíduos analisados, o RA é o que aparenta possuir maior percentagem de protões em posições  $\alpha$  CH e CH<sub>2</sub> de estruturas aromáticas (intervalo 2,4-3,5 ppm: RA – 11,1%; RVB *Roncador* – 8,1%; RV – 9,1%). A literatura sugere que os protões  $\alpha$  de estruturas aromáticas, designadamente os dos grupos  $\alpha$  CH, são de particular interesse no estudo do envelhecimento do betume, uma vez que constituem sítios muito propícios à oxidação [64, 65]. Tal como já foi referido anteriormente neste trabalho, os resíduos de *visbreaker* apresentam uma elevada suscetibilidade ao envelhecimento, pelo que se poderia eventualmente esperar que a percentagem de protões no intervalo 2,4 -3,5 ppm fosse superior para o RVB *Roncador*. No entanto, o RA possui uma maior percentagem destes protões, embora se tenha verificado anteriormente, pelos resultados do ensaio RTFOT, que é um resíduo pouco suscetível ao envelhecimento. Portanto, provavelmente, os mecanismos de envelhecimento dos resíduos e betumes diferem consoante a origem do crude, o processo de fabrico, etc., não ocorrendo apenas via oxidação dos grupos mencionados [66, 67].

Relativamente aos hidrogénios aromáticos, os que parecem existir em maior quantidade nos materiais analisados são os protões com sinal no intervalo 7,2-8,3 ppm, presentes em estruturas di- e também tri- e tetra-aromáticas.

Na Tabela 19 mostram-se os resultados obtidos para os saturados, aromáticos e resinas do resíduo de vácuo e do resíduo de *visbreaker Roncador*. Estas análises de RMN foram realizadas com o intuito de averiguar a fiabilidade dos resultados obtidos pelo método de fracionamento SARA utilizado neste trabalho (ASTM D 2007-11), complementando assim a informação recolhida por espectrofotometria UV-VIS, aquando da separação cromatográfica destas três frações do betume, assunto que se encontra discutido no Anexo A.

Atentando na Tabela 19 nota-se que o método aplicado para fracionar o betume parece ser eficaz a remover os aromáticos e as resinas da fração de saturados, dado que se observa a existência de praticamente 100% de hidrogénios alifáticos nos saturados de ambos os resíduos. Estes resultados são coerentes com as semelhanças observadas entre os espetros dos saturados das várias amostras fracionadas e os espetros da parafina 65/68 e da cera microcristalina, apresentados no Anexo A.

Relativamente aos aromáticos, embora os resultados obtidos para a percentagem de hidrogénios alifáticos (RV: 94,1%; RVB *Roncador*: 89,4%) e aromáticos (RV: 5,9%; RVB *Roncador*: 10,6%) não sejam discrepantes relativamente a valores encontrados na literatura para esta fração SARA, a discussão realizada no Anexo A, com base nos espetros UV, indicia que os aromáticos se misturam com os restantes saturados que não são eluídos inicialmente [67-69].

No tocante às resinas, dados encontrados na literatura revelam uma percentagem consideravelmente menor de hidrogénios alifáticos nesta fração do betume, comparativamente aos valores obtidos neste trabalho (99,3% em ambos os resíduos), o que constitui um forte indício da ocorrência de sobreposição dos aromáticos e saturados com as resinas [68, 69]. De referir que, no caso das resinas, não foi possível quantificar em detalhe os hidrogénios presentes nos intervalos 6,0-7,2 ppm e 7,2-8,3 ppm, dada a presença de picos de contaminantes nestas regiões dos espectros, provavelmente pertencentes aos hidrogénios do tolueno [68, 70]. Na Figura 41 representa-se o espectro de  $^1\text{H}$  RMN das resinas do RVB *Roncador*, muito semelhante ao obtido para o RV.

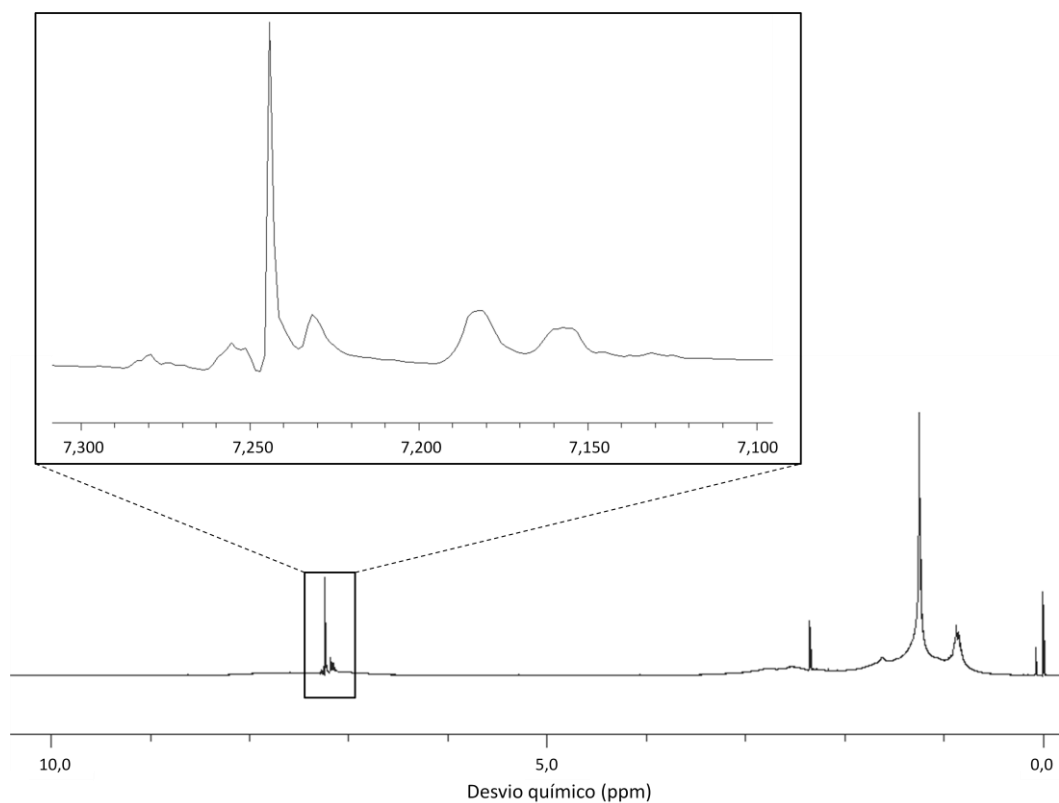


Figura 41: Espectro de  $^1\text{H}$  RMN das resinas do RVB *Roncador*. Na ampliação, o pico mais intenso pertence ao clorofórmio deuterado, enquanto que os restantes podem ser atribuídos, muito provavelmente, à presença de tolueno na amostra.

Tal como referido na Secção 5.8, as resinas foram eluídas com uma mistura de tolueno:acetona, tendo-se tido o cuidado de evaporar o eluente das amostras até as pesagens consecutivas, após 10 minutos de evaporação, não diferirem mais do que 10 mg. Ainda assim, parece restar algum tolueno nestas amostras.

Tendo em conta os dados apresentados e a discussão realizada no Anexo A, importa reforçar que o método ASTM D 2007-11 parece não ser adequado para fracionar o betume, produzindo resultados pouco fiáveis. Ainda assim, foram reportados casos na literatura em que se utilizou este método para fracionar o material, embora, por vezes, com algumas alterações em relação à norma [63, 71].

Para além do método ASTM D 2007-11, que é específico para fracionar óleos, existem métodos próprios para o fracionamento SARA do betume. Um deles é o ASTM D 4124-09, também conhecido por método de *Corbett*. Neste ensaio, as asfaltenas são separadas dos maltenos por digestão em *n*-heptano e posterior filtração, e os maltenos fracionados por cromatografia utilizando alumina como adsorvente. Os saturados são eluídos com *n*-heptano, e os aromáticos e as resinas, que adsorvem na alumina, são dessorvidos com tolueno e com tricloroetileno+tolueno, respetivamente [72]. Na literatura encontram-se diversos casos em que se utiliza este método para fracionar o betume [67-69, 73]. Um outro método, mais avançado, consiste em utilizar um equipamento denominado IATROSCAN. Em termos genéricos, o IATROSCAN consiste num acoplamento entre uma coluna de cromatografia líquida de camada fina, cuja fase estacionária é sílica ou alumina, e um detetor de ionização por chama (TLC-FID). Frequentemente, este método é utilizado para separar os maltenos por eluição com solventes de diferente polaridade, após a prévia precipitação das asfaltenas em *n*-heptano. No entanto, pode também ser usado para separar diretamente as quatro frações SARA [43, 74, 75].

No tocante às formulações de betume analisadas por  $^1\text{H}$  RMN (Tabela 20), denota-se, mais uma vez, que os resultados obtidos não diferem de forma significativa, apresentando entre si um teor muito semelhante de hidrogénios alifáticos e aromáticos. Em relação à parte alifática, predominam, novamente, os prótons ligados a grupos  $\beta$   $\text{CH}_2$  e alguns  $\beta$   $\text{CH}$  (1,0-1,7 ppm), enquanto que, na parte aromática, predominam os prótons com sinal no intervalo 7,2-8,3 ppm.

Averiguando o efeito da adição do RVB *Roncador* ao RA, observa-se que, globalmente, os resultados obtidos para as formulações 70% RA + 30% RVB *Roncador* e 60% RA + 40% RVB *Roncador*, são coerentes com os resultados dos resíduos individuais e com o efeito de mistura. Saliente-se, por exemplo, o aumento da percentagem de prótons do intervalo 0,5-1,0 ppm – de 16,8% (RA) para 17,3% (70% RA + 30% RVB *Roncador*) e para 17,5% (60% RA + 40% RVB *Roncador*) – e do intervalo 1,0-1,7 ppm – de 53,8% (RA) para 54,4% (70% RA + 30% RVB *Roncador*) e para 55,4% (60% RA + 40% RVB *Roncador*), suscitado pela adição do resíduo de *visbreaker* ao resíduo asfáltico. Note-se ainda a diminuição da percentagem



de prótons em grupos  $\alpha$  CH e CH<sub>2</sub> de carbonos aromáticos, de 11,1% (RA) para 10,4% (70% RA + 30% RVB *Roncador*) e para 10,0% (60% RA + 40% RVB *Roncador*), na gama 2,4-3,5 ppm. Predominantemente, os efeitos do resíduo de *visbreaker Roncador* são tanto mais notórios quanto maior a sua percentagem na mistura.

Atentando agora nos resultados obtidos para o resíduo asfáltico com e sem APF e para a formulação contendo 60% RA + 40% RVB *Roncador* com e sem APF, sobressaem algumas tendências. Em detalhe, a adição do ácido suscita, aparentemente, uma diminuição da percentagem de prótons em grupos  $\beta$  CH<sub>2</sub> e  $\beta$  CH (1,0-1,7 ppm) e um aumento da percentagem de hidrogénios de grupos CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> e CH em posições  $\alpha$  de carbonos aromáticos (2,1-3,5 ppm). Para além disso, existe um aumento significativo da percentagem de prótons em estruturas tipo difenilmetano, de 0,8% para 1,2% no caso do RA, e de 0,3% para 0,9% no caso da formulação com 60% RA + 40% RVB *Roncador*. Tendo em conta estes resultados, o APF poderá estar, eventualmente, a provocar a clivagem das ligações entre carbonos  $\alpha$  e  $\beta$ , havendo a ligação de hidrogénios e/ou de anéis aromáticos aos carbonos  $\alpha$ .

Relativamente à parte aromática (6,0-9,3 ppm) observa-se uma diminuição subtil da percentagem de estruturas mono-aromáticas e um aumento da de estruturas di- e, eventualmente, tri- e tetra-aromáticas (7,2-8,3 ppm), pela adição do APF. Tal poderá constituir um indício da ocorrência de condensação aromática.

De referir que, os resultados aqui obtidos para a percentagem de hidrogénios alifáticos (que variam entre 92,4% e 94,0%) e aromáticos (a variar entre 6,0% e 7,6%) dos resíduos e das formulações analisadas são idênticos a valores encontrados na literatura para os ligantes betuminosos [37, 64].

De forma a obter resultados adicionais acerca do efeito do APF no betume realizaram-se ensaios de RMN de fósforo (<sup>31</sup>P RMN) do ácido usado e de algumas das formulações contendo APF, estando os espetros apresentados nas Figuras 42 e 43, respetivamente.

Tal como se pode verificar pela análise da Figura 42, o espetro do ácido polifosfórico utilizado neste trabalho evidencia três ressonâncias: 1) uma em -0,24 ppm, atribuída ao ácido fosfórico presente na amostra; 2) outra a -12,9 ppm, correspondente a estruturas oligoméricas existentes no ácido; 3) a sensivelmente -26,9 ppm surge outra devida à presença de cadeias poliméricas, embora os picos sejam pouco perceptíveis sem ampliação. De facto, tratando-se de um APF a 105% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, é natural que as cadeias poliméricas sejam quase inexistentes, até porque a literatura reporta que um ácido deste tipo contém, na sua composição, cerca de 8% de estruturas triméricas (ácido trifosfórico), aproximadamente 40% de dímeros (ácido pirofosfórico) e 50% de

ácido fosfórico (monómero), contendo ainda quantidades vestigiais de cadeias tetraméricas [76]. De salientar ainda que o espectro obtido é coerente com informação publicada por Guffy e Miller [77].

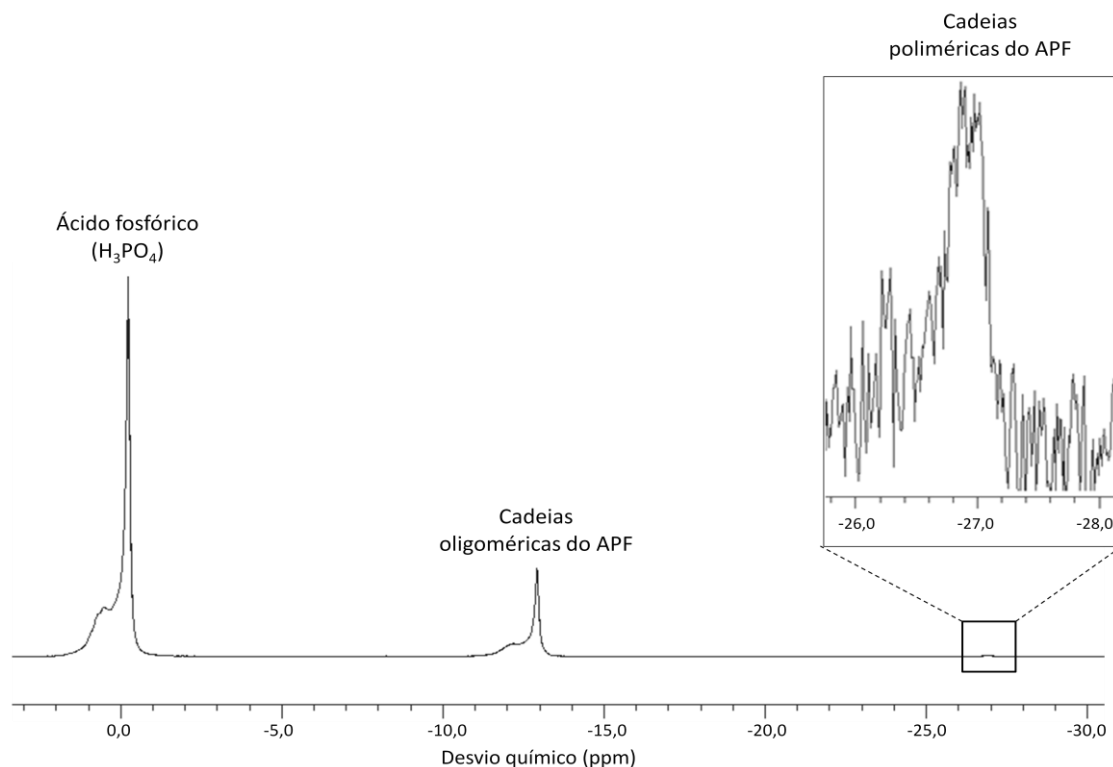


Figura 42: Espectro de  $^{31}\text{P}$  RMN do ácido polifosfórico utilizado no presente trabalho.

No que diz respeito às amostras de betume contendo APF, na Figura 43 é visível a existência de duas ressonâncias patentes nos espectros de todas elas. Comparando as formulações que contêm 0,8% de APF, verifica-se que os espectros das amostras 60% RA + 40% RVB *Roncador* + 0,8% APF e 70% RA + 30% RVB *Roncador* + 0,8% APF são idênticos, apresentando um pico mais intenso a aproximadamente 2,0 ppm e outro a cerca de -10 ppm. Já no caso da formulação com RA + 0,8% APF denota-se um ligeiro desvio do pico mais intenso para a direita, situando-se a aproximadamente 1,7 ppm. Comparando agora as formulações 70% RA + 30% RVB *Roncador* com 0,8 e 2% APF, constata-se que a que contém 2% de APF surge com o pico mais intenso desviado para a direita (localizado sensivelmente a 1,4 ppm). Estes resultados corroboram os ensaios macroscópicos referidos na Secção 6.1, onde se confirmou o impacto do resíduo de *visbreaker* e da adição de 2% de APF nas formulações de betume. No entanto, o RMN de fósforo não fornece espectros claramente distintos nos casos em que se varia a proporção de resíduo de *visbreaker* de 30 para 40% (com 0,8% APF). É importante referir que, uma vez que os espectros das formulações

não possuem picos coincidentes com os do ácido polifosfórico, pode concluir-se que este reagiu com a amostra, ficando incorporado no betume final.

A literatura reporta que no espectro de  $^{31}\text{P}$  RMN das asfaltenas do betume modificadas com APF surge apenas uma ressonância bastante larga e centrada a aproximadamente 1 ppm, a qual é atribuída às interações hidrofóbicas entre o fósforo reduzido e as estruturas aromáticas policondensadas das asfaltenas, já que esta fração do betume pode atuar como agente redutor do ácido polifosfórico, do ácido fosfórico ou do pentóxido de fósforo [44]. Ora, no caso do presente estudo, o desvio químico do pico mais intenso que se observa em cada amostra varia entre 1,4 e 2 ppm, e poderá, eventualmente, ser atribuído à interação entre o fósforo e as asfaltenas do betume. Todavia, não se encontrou na literatura mais nenhum estudo que esclarecesse este aspeto.

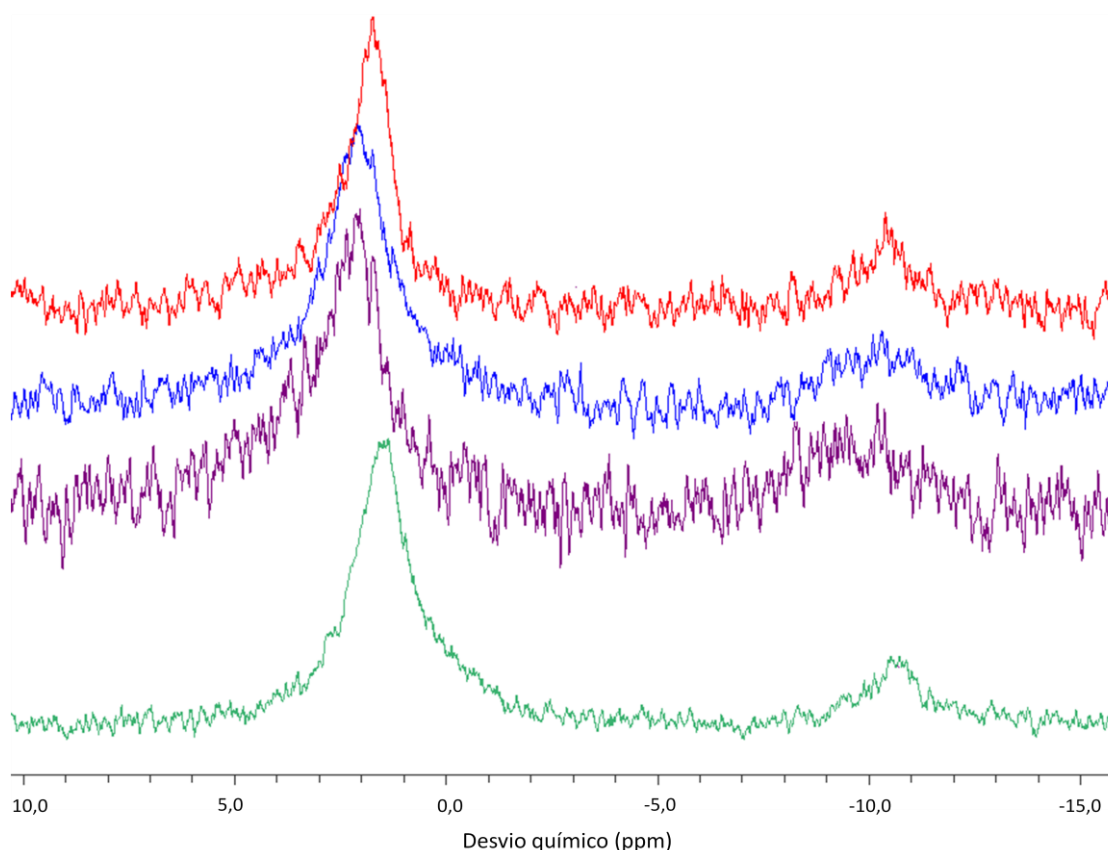


Figura 43: Espectros de  $^{31}\text{P}$  RMN das formulações com RA + 0,8% APF (-), 60% RA + 40% RVB *Roncador* + 0,8% APF (-), 70% RA + 30% RVB *Roncador* + 0,8% APF (-) e 70% RA + 30% RVB *Roncador* + 2% APF (-).

## 7. Conclusões e Trabalho Futuro

O presente trabalho foi desenvolvido com o intuito de averiguar a possibilidade de utilização de resíduos de *visbreaker* da Refinaria de Matosinhos no fabrico de betumes, através da preparação laboratorial de diversas formulações e sua caracterização, de forma a verificar se cumpriam as especificações de mercado. Para além disso, pretendia-se também estudar o efeito do ácido polifosfórico nas propriedades dos resíduos e betumes formulados e ainda inferir o desempenho destes betumes nas aplicações futuras. De referir que o resíduo asfáltico (RA) e o resíduo de vácuo (RV) utilizados neste trabalho provêm do crude *Arabian Light*, e que os resíduos de *visbreaker* (RVB) provêm de dois petróleos brutos distintos, o *Roncador* e o *Kole*. As diferentes origens dos resíduos foram, obviamente, determinantes nos resultados.

Perante os resultados obtidos e a discussão realizada anteriormente, podem traçar-se as seguintes conclusões:

- As misturas contendo RA + 0,8% APF, 70% RA + 30% RVB *Roncador* e 60% RA + 40% RVB *Roncador* + 0,8% APF, parecem constituir boas formulações para a produção de betumes 10/20, 35/50 e 50/70, respetivamente, dado que se verificou cumprirem todas as especificações, nomeadamente as relativas à penetração, à temperatura de amolecimento, ao índice de penetração, à temperatura de *Fraass*, à resistência ao envelhecimento, à viscosidade cinemática e à ductilidade. A produção de betumes 160/220 aparenta também ser possível utilizando o resíduo de *visbreaker* *Roncador*. Assim, confirma-se que é possível utilizar o RVB *Roncador* da Refinaria de Matosinhos no fabrico de betumes;
- Relativamente ao efeito do APF nalgumas propriedades do betume:
  - O RV e o RVB *Roncador* parecem ser mais favoráveis do que o RA à atuação do ácido, no que toca à alteração da penetração. O RA, por sua vez, é mais favorável à atuação do ácido no tocante à temperatura de amolecimento;
  - Formulações contendo RA e percentagens de RVB inferiores a 40% (m/m) parecem não sofrer alterações substanciais na penetração pela adição do APF, nem na temperatura de amolecimento (com 0,8% APF);
  - A utilização de quantidades excessivas de APF no betume conduz a uma perda de propriedades como ductilidade e resistência ao frio, (muito provavelmente relacionada com a destruição da estrutura micelar do material), tal como se verificou quando se utilizou 2% de APF na formulação com 70% RA + 30% RVB *Roncador*, ao invés dos usuais 0,8%;

- O recurso à microscopia ótica permitiu observar a presença de material insolúvel no caso dos betumes contendo RVB, sendo a presença deste material acentuada pela adição do APF. Tal está, muito provavelmente, relacionado com a presença de componentes destabilizados nos resíduos de *visbreaker*;
  - Ainda no caso dos betumes contendo RVB, a formação de material insolúvel pela adição do APF parece correlacionar-se com uma menor eficácia do ácido na alteração de propriedades como a temperatura de amolecimento e o índice de penetração, que poderá dever-se ao facto de o APF estar a ser consumido preferencialmente na reação com os componentes destabilizados do RVB, contribuindo de forma menos efetiva para a alteração destas propriedades;
  - O APF torna os betumes menos suscetíveis ao envelhecimento, (no que toca à penetração retida e ao aumento da temperatura de amolecimento), sobretudo os que contêm RVB, mas potencia a perda de massa, provavelmente devido à formação de componentes que facilmente volatilizam à temperatura do ensaio RTFOT;
- Os resultados obtidos pelo método de fracionamento do betume utilizado neste trabalho (ASTM D 2007-11) apontam para a existência de uma maior percentagem de asfaltenas no RVB *Roncador*, comparativamente ao RV, o que é coerente com os valores de penetração, temperatura de amolecimento e índice de penetração destes resíduos, mas não com os resultados da viscosidade cinemática. O resíduo de *visbreaker Roncador* apresenta ainda um menor rácio resinas/asfaltenas que o resíduo de vácuo, o que indicia que as suas asfaltenas estão menos estabilizadas, resultado coerente com os valores de  $I_c$  obtidos;
  - No tocante aos resultados obtidos pelo mesmo método para as formulações de betume que cumpriram as especificações, a que contém RA + 0,8% APF aparenta ser a que possui uma maior percentagem de asfaltenas e uma menor percentagem de saturados, resultados coerentes com os obtidos para as suas propriedades. O valor do rácio resinas/asfaltenas indica que esta é a formulação em que as asfaltenas estão menos estabilizadas, resultado que está em concordância com o valor obtido para o  $I_c$ ;
  - Os resultados obtidos por  $^1\text{H}$  RMN revelam que os resíduos e formulações analisados não diferem significativamente em termos de composição química, sendo notória, na região alifática, a predominância dos prótons com sinal entre 1,0 e 1,7 ppm ( $\beta$   $\text{CH}_2$  e

alguns  $\beta$  CH), e, na região aromática, dos prótons com sinal entre 7,2 e 8,3 ppm (hidrogénios em estruturas di- e também tri- e tetra-aromáticas);

- Os resultados do  $^1\text{H}$  RMN indiciam que o APF provoca a clivagem das ligações entre carbonos  $\alpha$  e  $\beta$ , havendo a ligação de hidrogénios e/ou de anéis aromáticos aos carbonos  $\alpha$ . Para além disso, parece ainda ocorrer condensação aromática.
- Por fim, as análises de  $^{31}\text{P}$  RMN evidenciam que há reação entre o APF e o betume, e que a adição de resíduo de *visbreaker* ao resíduo asfáltico, bem como a utilização de 2% de APF introduzem pequenas alterações nos espetros, corroborando as diferenças observadas nas propriedades macroscópicas das formulações de betume.

Adicionalmente, podem deixar-se algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Realizar novas misturas das formulações de betume que cumpriram as especificações e repetir os ensaios laboratoriais, de forma a validar os resultados obtidos;
- Embora o RVB *Roncador* pareça ter, no âmbito do presente trabalho, mais interesse para a formulação de betumes do que o RVB *Kole*, deverá testar-se de forma mais exaustiva a aplicabilidade deste último resíduo no fabrico de betumes, assim como a do extrato do DAO, resíduo não utilizado neste estudo;
- Reformular a mistura de betume 160/220 que não cumpriu a especificação relativa à penetração retida (85% RVB *Roncador* + 15% RA), reduzindo a quantidade de RVB *Roncador* e adicionando extrato do DAO ou RV, de forma a diminuir a suscetibilidade ao envelhecimento;
- Dada a fraca fiabilidade dos resultados obtidos pelo método de fracionamento do betume utilizado neste trabalho (ASTM D 2007-11), o qual é específico para o fracionamento de óleos, poderá adotar-se um outro método, como por exemplo o ASTM D 4124-09, que é próprio para separar o betume nas suas quatro frações SARA, ou o moderno e avançado IATROSCAN, equipamento que consiste num acoplamento entre uma coluna de cromatografia líquida de camada fina e um detetor de ionização por chama (TLC-FID);
- Para complementar os resultados obtidos por  $^1\text{H}$  e  $^{31}\text{P}$  RMN, as formulações e resíduos estudados deverão ser, futuramente, analisados por  $^{13}\text{C}$  RMN quantitativo. Para além disso, para obter informação adicional acerca das amostras de betume, poderão utilizar-se outras técnicas de caracterização como: 1) calorimetria diferencial de varrimento, a qual permite determinar a temperatura de transição vítrea e o teor de

ceras no material; 2) cromatografia de permeação em gel, que pode ser usada para determinar a massa molecular das amostras e também das suas frações SARA, assim como a distribuição de massas moleculares; 3) análise elementar, que possibilita a determinação do teor de heteroátomos no betume; 4) microscopia de força atómica e/ou microscopia eletrónica de transmissão, que permitem averiguar com detalhe a estrutura microscópica do material;

- Adicionalmente, deverá testar-se a aplicabilidade das formulações que cumpriram as especificações nas aplicações futuras, designadamente na produção de emulsões betuminosas, telas betuminosas e betumes modificados com polímeros, a fim de verificar se permitirão obter produtos de qualidade. De facto, dada a complexa composição química do betume torna-se muito difícil inferir o seu desempenho nas aplicações futuras.

## 8. Bibliografia

1. Read, J. e Whiteoak, D., *The Shell Bitumen Handbook*. 5 ed. 2003, Londres: Thomas Telford Publishing.
2. Associação Europeia de Betume. [Consultado em 22 de Janeiro de 2012]; Disponível em: <http://www.eurobitume.be>.
3. Abraham, H., *Asphalts and allied substances: their occurrence, modes of production*. 1960: Van Nostrand.
4. Matar, S. e Hatch, L.F., *Chemistry of petrochemical processes*. 1994: Gulf Pub. Co.
5. Yang, Z. e Hirasaki, G.J., *NMR measurement of bitumen at different temperatures*. Journal of Magnetic Resonance, 2008. **192**(2): p. 280-93.
6. Krchma, L.C. e Gagle, D.W., *A U.S.A. history of asphalt refined from crude oil and its distribution*, in *Proc. Assoc. Asphalt Paving Techn.* 1974: Minneapolis. p. 25-88.
7. Speight, J.G., *The chemistry and technology of petroleum*. 2007, Boca Raton: CRC Press/Taylor & Francis.
8. APETRO-Associação Portuguesa de Empresas Petrolíferas. [Consultado em 20 de Janeiro de 2012]; Disponível em: <http://www.apetro.pt>.
9. Oyekunle, L.O., *Influence of Chemical Composition on the Physical Characteristics of Paving Asphalts*. Petroleum Science and Technology, 2007. **25**(11): p. 1401-1414.
10. Baginska, K. e Gawel, I., *Effect of origin and technology on the chemical composition and colloidal stability of bitumens*. Fuel Processing Technology, 2004. **85**(13): p. 1453-1462.
11. Didier, L., *The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification*. Advances in Colloid and Interface Science, 2009. **145**(1-2): p. 42-82.
12. Edwards, Y. e Redelius, P., *Rheological Effects of Waxes in Bitumen*. Energy & Fuels, 2003. **17**(3): p. 511-520.
13. Lu, X., Langton, M., Olofsson, P., e Redelius, P., *Wax morphology in bitumen*. Journal of Materials Science, 2005. **40**(8): p. 1893-1900.
14. Lu, X. e Redelius, P., *Effect of bitumen wax on asphalt mixture performance*. Construction and Building Materials, 2007. **21**(11): p. 1961-1970.
15. Oyekunle, L.O., *Certain Relationships between chemical composition and properties of petroleum asphalts from different origins*. Oil & Gas Science and Technology, 2006. **61**(3): p. 433-441.
16. Zhang, N., Zhao, S., Sun, X., Xu, Z., e Xu, C., *Storage Stability of the Visbreaking Product from Venezuela Heavy Oil*. Energy & Fuels, 2010. **24**(7): p. 3970-3976.
17. Joshi, J.B., Pandit, A.B., Kataria, K.L., Kulkarni, R.P., Sawarkar, A.N., Tandon, D., Ram, Y., e Kumar, M.M., *Petroleum Residue Upgradation via Visbreaking: A Review*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008. **47**(23): p. 8960-8988.
18. Masson, J.F., Gagné, M., Robertson, G., e Collins, P., *Reactions of Polyphosphoric Acid and Bitumen Model Compounds with Oxygenated Functional Groups: Where Is the Phosphorylation?* Energy & Fuels, 2008. **22**(6): p. 4151-4157.
19. Pfeiffer, J.P. e Saal, R.N.J., *Asphaltic Bitumen as Colloid System*. The Journal of Physical Chemistry, 1940. **44**(2): p. 139-149.



20. Loeber, L., Muller, G., Morel, J., e Sutton, O., *Bitumen in colloid science: a chemical, structural and rheological approach*. Fuel, 1998. **77**(13): p. 1443-1450.
21. Barth, E.J., *Asphalt Science and Technology*. 1962, Nova Iorque: Gordon and Breach.
22. Saal, R.N.J. e Labout, J.W.A., *Rheological Properties of Asphaltic Bitumen*. The Journal of Physical Chemistry, 1940. **44**(2): p. 149-165.
23. Firoozifar, S.H., Foroutan, S., e Foroutan, S., *The effect of asphaltene on thermal properties of bitumen*. Chemical Engineering Research and Design, 2011. **89**(10): p. 2044-2048.
24. Edwards, Y., Tasdemir, Y., e Isacsson, U., *Influence of commercial waxes and polyphosphoric acid on bitumen and asphalt concrete performance at low and medium temperatures*. Materials and Structures, 2006. **39**(7): p. 725-737.
25. Moschopedis, S.E. e Speight, J.G., *Influence of metal salts on bitumen oxidation*. Fuel, 1978. **57**(4): p. 235-240.
26. Siddiqui, M.N. e Ali, M.F., *Studies on the aging behavior of the Arabian asphalts*. Fuel, 1999. **78**(9): p. 1005-1015.
27. Speight, J.G., *Handbook of Petroleum Analysis*. 2001: John Wiley & Sons.
28. Meyers, R.A., *Handbook of Petroleum Refining Processes*. 3 ed. 2004: McGraw-Hill.
29. Dente, M., Bozzano, G., e Bussani, G., *The visbreaking process simulation: products amount and their properties prediction*. Computers & Chemical Engineering, 1995. **19**, **Supplement 1**(0): p. 205-210.
30. Kulkarni, R.P., Pandit, A.B., Joshi, J.B., Kataria, K.L., Tandon, D., e Kumar, M.M., *Visbreaking Studies in the Presence of Soaker Internals*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010. **49**(22): p. 11221-11231.
31. Somov, V., Rozental', D., Syroezhko, A., Neronov, D., e Passet, A., *Visbreaking vacuum resids*. Chemistry and Technology of Fuels and Oils, 1999. **35**(1): p. 1-3.
32. Carbognani, L., Gonzalez, M.F., e Pereira-Almao, P., *Characterization of Athabasca Vacuum Residue and Its Visbroken Products. Stability and Fast Hydrocarbon Group-Type Distributions*. Energy & Fuels, 2007. **21**(3): p. 1631-1639.
33. Rogel, E., *Theoretical Approach to the Stability of Visbroken Residues*. Energy & Fuels, 1998. **12**(5): p. 875-880.
34. Gareev, R., *Visbreaking: Theory and Practice*. Chemistry and Technology of Fuels and Oils, 2005. **41**(5): p. 329-336.
35. Redelius, P.G., *Solubility parameters and bitumen*. Fuel, 2000. **79**(1): p. 27-35.
36. De Filippis, P., Giavarini, C., e Scarsella, M., *Stabilization and partial deasphalting of thermal residues by chemical treatment*. Energy & Fuels, 1994. **8**(1): p. 141-146.
37. Giavarini, C. e Vecchi, C., *Characterization of visbreaker bitumens by NMR spectroscopy*. Fuel, 1987. **66**(6): p. 868-869.
38. Giavarini, C., *Visbreaker and straight-run bitumens*. Fuel, 1984. **63**(11): p. 1515-1517.
39. Belokon, N.Y., Kompaneets, V.G., Stepanova, T.M., e Shabalina, L.N., *Visbreaking Residues as Components of Feedstock for Paving Asphalts*. Chemistry and Technology of Fuels and Oils, 2001. **37**(6): p. 388-392.
40. Ishkil'din, A., Aleksandrova, S., e Mingaraev, S., *Asphalts from concentrated resids obtained in visbreaking*. Chemistry and Technology of Fuels and Oils, 1997. **33**(1): p. 1-2.

41. Giavarini, C. e Saporito, S., *Oxidation of visbreaker bitumens*. Fuel, 1989. **68**(7): p. 943-946.
42. Orange, G., *Rutting and Moisture Resistance of Asphalt Mixtures Containing Polymer and Polyphosphoric Acid Modified Bitumen*. Road Materials and Pavement Design, 2004. **5**(3): p. 323-354.
43. Le Guern, M., Chailleux, E., Farcas, F., Dreessen, S., e Mabilie, I., *Physico-chemical analysis of five hard bitumens: Identification of chemical species and molecular organization before and after artificial aging*. Fuel, 2010. **89**(11): p. 3330-3339.
44. De Filippis, P., Giavarini, C., e Scarsella, M., *Improving the ageing resistance of straight-run bitumens by addition of phosphorus compounds*. Fuel, 1995. **74**(6): p. 836-841.
45. Masson, J.F., Collins, P., Woods, J.R., Bundalo-Perc, S., e Margeson, J.C., *Chemistry and effects of polyphosphoric acid on the microstructure, molecular mass, glass transition temperatures and performance grades of asphalts*. Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists, 2010. **78**: p. 403-430.
46. Baldino, N., Gabriele, D., Rossi, C.O., Seta, L., Lupi, F.R., e Caputo, P., *Low temperature rheology of polyphosphoric acid (PPA) added bitumen*. Construction and Building Materials, 2012. **36**(0): p. 592-596.
47. Masson, J.F. e Gagné, M., *Ionic Pairs in Polyphosphoric Acid (PPA)-Modified Bitumen: Insights from Model Compounds*. Energy & Fuels, 2008. **22**(5): p. 3390-3394.
48. Yadollahi, G. e Sabbagh Mollahosseini, H., *Improving the performance of Crumb Rubber bitumen by means of Poly Phosphoric Acid (PPA) and Vestenamer additives*. Construction and Building Materials, 2011. **25**(7): p. 3108-3116.
49. Bonemazzi, F. e Giavarini, C., *Shifting the bitumen structure from sol to gel*. Journal of Petroleum Science and Engineering, 1999. **22**(1-3): p. 17-24.
50. Fee, D., Maldonado, R., Reinke, G., e Romagosa, H., *Polyphosphoric Acid Modification of Asphalt*. Journal of the Transportation Research Board, 2010. **2179**(1): p. 49-57.
51. Masson, J.F., *Brief Review of the Chemistry of Polyphosphoric Acid (PPA) and Bitumen*. Energy & Fuels, 2008. **22**(4): p. 2637-2640.
52. De Filippis, P., Giavarini, C., Santarelli, M.L., e Scarsella, M., *A simple test method for distinguishing straight-run from thermal (visbreaker) residues or bitumens*. Fuel, 1995. **74**(10): p. 1537-1539.
53. Norma EN 1426, 2007, *Bitumen and bituminous binders - Determination of needle penetration*, CEN.
54. Norma EN 1427, 2007, *Bitumen and bituminous binders - Determination of the softening point - Ring and Ball method*, CEN.
55. Norma EN 12591, 2009, *Bitumen and bituminous binders - Specifications for paving grade bitumens*, CEN.
56. Giavarini, C., Mastrofini, D., Scarsella, M., Barré, L., e Espinat, D., *Macrostructure and Rheological Properties of Chemically Modified Residues and Bitumens*. Energy & Fuels, 2000. **14**(2): p. 495-502.
57. Norma EN 12593, 2007, *Bitumen and bituminous binders - Determination of the Fraass breaking point*, CEN.

58. Norma EN 12595, 2007, *Bitumen and bituminous binders - Determination of kinematic viscosity*, CEN.
59. Norma ASTM D 113, 2007, *Standard Test Method for Ductibility of Bituminous Materials*, ASTM International.
60. Norma EN 12607-1, 2007, *Bitumen and bituminous binders - Determination of the resistance to hardening under the influence of heat and air - Part 1: RTFOT method*, CEN.
61. Norma ASTM D 2007, 2011, *Standard Test Method for Characteristic Groups in Rubber Extender and Processing Oils and Other Petroleum-Derived Oils by the Clay-Gel Absorption Chromatographic Method*, ASTM International.
62. *Proton NMR Assignments for Functional Groups of Interest in Petroleum Chemistry*. [Consultado em 23 de Julho de 2012]; Disponível em: <http://www.process-nmr.com/Table%201%201H%20Shifts.htm>.
63. Molina V., D., Uribe, U.N., e Murgich, J., *Correlations between SARA fractions and physicochemical properties with  $^1\text{H}$  NMR spectra of vacuum residues from Colombian crude oils*. Fuel, 2010. **89**(1): p. 185-192.
64. Jennings, P.W., *Binder Characterization and Evaluation by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. 1993: Strategic Highway Research Program.
65. Mill, T. e Tse, D., *Oxidation and photooxidation of asphalts*. American Chemical Society, 1990. **35**(3): p. 483-489.
66. Mill, T., Tse, D., Loo, B., Yao, C.C.D., e Canavesi, E., *Oxidation pathways for asphalt*, in *204th American Chemical Society Meeting*. 1992: Washington DC. p. 1367-1375.
67. Siddiqui, M.N., *NMR Finger Printing of Chemical Changes in Asphalt Fractions on Oxidation*. Petroleum Science and Technology, 2009. **27**(17): p. 2033-2045.
68. Huang, J., *Characterization of Asphalt Fractions by NMR Spectroscopy*. Petroleum Science and Technology, 2010. **28**(6): p. 618-624.
69. Siddiqui, M.N. e Ali, M.F., *Investigation of chemical transformations by NMR and GPC during the laboratory aging of Arabian asphalt*. Fuel, 1999. **78**(12): p. 1407-1416.
70. Gottlieb, H.E., Kotlyar, V., e Nudelman, A., *NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities*. The Journal of Organic Chemistry, 1997. **62**(21): p. 7512-7515.
71. Di Carlo, S. e Janis, B., *Composition and visbreakability of petroleum residues*. Chemical Engineering Science, 1992. **47**(9-11): p. 2695-2700.
72. Norma ASTM D 4124, 2009, *Standard Test Method for Separation of Asphalt into Four Fractions*, ASTM International.
73. Jiménez-Mateos, J.M., Quintero, L.C., e Rial, C., *Characterization of petroleum bitumens and their fractions by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry*. Fuel, 1996. **75**(15): p. 1691-1700.
74. Jiang, C., Larter, S.R., Noke, K.J., e Snowdon, L.R., *TLC-FID (IATROSCAN) analysis of heavy oil and tar sand samples*. Organic Geochemistry, 2008. **39**(8): p. 1210-1214.
75. Bernucci, L.B., Motta, L. M. G., Ceratti, J. A. P. e Soares, J. B., *Pavimentação asfáltica - Formação básica para engenheiros*. 2007, Rio de Janeiro.
76. Baumgardner, G.L., *Polyphosphoric Acid Modified Asphalt Binders – Industry Perspective: Usage, Why, How*, in *Workshop on Polyphosphoric Acid (PPA) Modification of Asphalt Binders*. 2009: Minneapolis.

77. Guffy, J.C. e Miller, G.R., *Nuclear Magnetic Resonance Method for Analysis of Polyphosphoric Acids*. Analytical Chemistry, 1959. **31**(11): p. 1895-1897.

## Anexo A - Método ASTM D 2007-11

O método ASTM D 2007-11 foi utilizado para efetuar o fracionamento do betume, uma vez que era o único disponível no Laboratório da Refinaria de Matosinhos, que permitiria separar o betume nas suas frações SARA. No entanto, importa salientar que este método é específico para óleos e não para betumes. Geralmente, no caso dos óleos, são utilizados  $10,0 \pm 0,5$  g de amostra, contudo, para amostras com um teor de resinas superior a 20% (m/m), a norma sugere a utilização de uma massa de amostra de  $5,0 \pm 0,2$  g. A norma refere ainda que o método não é diretamente aplicável a amostras cujo teor em asfaltenas seja superior a 0,1% (m/m), daí que se tenha procedido, em primeiro lugar, à remoção das asfaltenas por precipitação com *n*-pentano, tal como sugere a norma. Ainda assim, o documento indica que, embora essas amostras possam ser analisadas após a remoção das asfaltenas, a precisão dos resultados diminui.

Numa primeira fase, para verificar, de forma qualitativa, se as asfaltenas estariam ou não a ser bem removidas, foi realizado o teste da mancha (ASTM D 4740) ao resíduo de vácuo. Habitualmente, este teste é levado a cabo para averiguar a estabilidade dos fúeis, a qual está relacionada com o teor de asfaltenas. O ensaio baseia-se em aquecer durante 1 hora na estufa, a cerca de 100 °C, um filtro com uma porosidade específica, sobre o qual se coloca depois uma gota da amostra (neste caso uma gota de maltenos), no centro do filtro. O filtro é novamente colocado na estufa a 100 °C por mais 1 hora. Durante este tempo, a amostra escoar ao longo do papel de filtro, porém, as asfaltenas ficam concentradas no centro, uma vez que são sólidas. No final, se se verificar a existência de um ponto preto no centro do papel de filtro, admite-se que a quantidade de asfaltenas na amostra é significativa, ou, caso contrário, se se observar uma mancha acastanhada e uniforme, admite-se que a quantidade de asfaltenas na amostra não é significativa.

Na Figura A-1 mostra-se o resultado do teste da mancha efetuado aos maltenos do resíduo de vácuo, separados das asfaltenas por precipitação em *n*-pentano. Tendo em conta o resultado obtido neste ensaio, as asfaltenas parecem ter sido bem separadas dos maltenos, dado que se observa uma mancha acastanhada e uniforme.

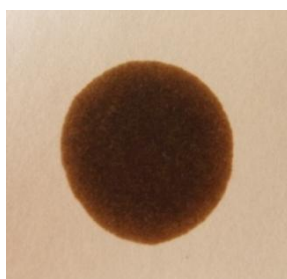


Figura A-1: Resultado do teste da mancha efetuado aos maltenos do resíduo de vácuo.

Numa segunda fase, de forma a monitorizar a separação dos maltenos por cromatografia, recorreu-se à espectrofotometria UV-VIS<sup>1</sup>. Inicialmente, começou por fracionar-se o resíduo de vácuo, eluindo primeiro os saturados com pentano. A análise, na gama do UV, das amostras que iam sendo sucessivamente recolhidas permitiu verificar que, aos 400 mL de pentano recolhido, o sinal da amostra era muito diferente do sinal do branco, evidenciando que os saturados continuavam a sair. De notar que a norma ASTM D 2007-11 sugere a recolha de  $280 \pm 10$  mL de pentano, para a remoção dos saturados. As evidências recolhidas pela análise dos espectros obtidos, permitiram concluir que o método em causa não permitiria remover todos os saturados da amostra, gastando quantidades razoáveis de pentano. Assim, nas amostras de betume posteriormente fracionadas, estabeleceu-se a recolha de um volume fixo de pentano (300 mL) para eluir os saturados, de forma a que os resultados fossem comparáveis entre si. Na Figura A-2 representam-se, a título de exemplo, os espectros obtidos na gama do UV, para os saturados da amostra 60% RA + 40 % RVB *Roncador* + 0,8 % APF, a diferentes volumes de eluente recolhido.

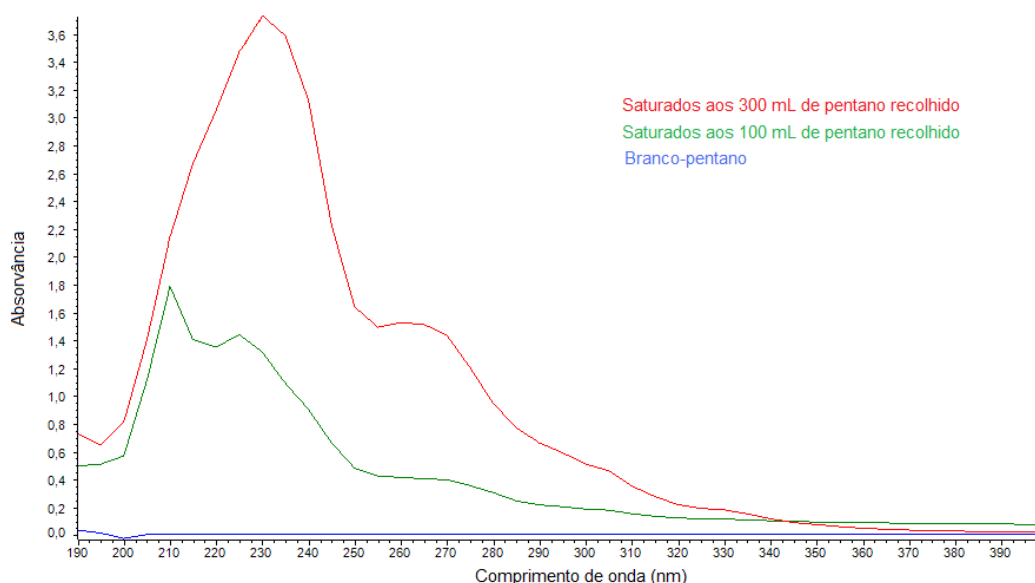


Figura A-2: Espectros obtidos na monitorização da eluição dos saturados da amostra 60% RA + 40% RVB *Roncador* + 0,8% APF.

Tal como se pode observar na figura acima, aos 300 mL de pentano recolhido o sinal da amostra continua longe do sinal do branco. Importa ainda referir que se obtiveram espectros idênticos para as restantes amostras de betume fracionadas, pelo que foram aqui omitidos.

<sup>1</sup> Todos os espectros de UV que constam neste anexo foram obtidos com recurso a um espectrofotómetro *Thermo Scientific Evolution 201*.

Nas Figuras A-3 e A-4 estão representados os espectros na região do UV de uma parafina 65/68<sup>2</sup> e de uma cera microcristalina, respetivamente. Estes espectros não são mais do que padrões de comparação, representando o que seria expectável observar nos espectros dos saturados das amostras fracionadas.

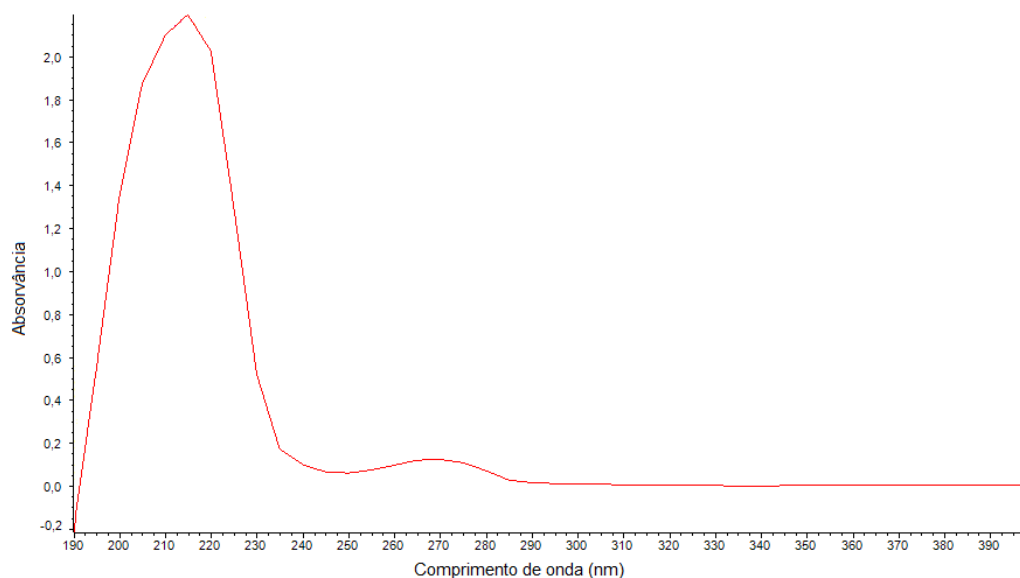


Figura A-3: Espectro obtido para a parafina 65/68 na gama do UV.

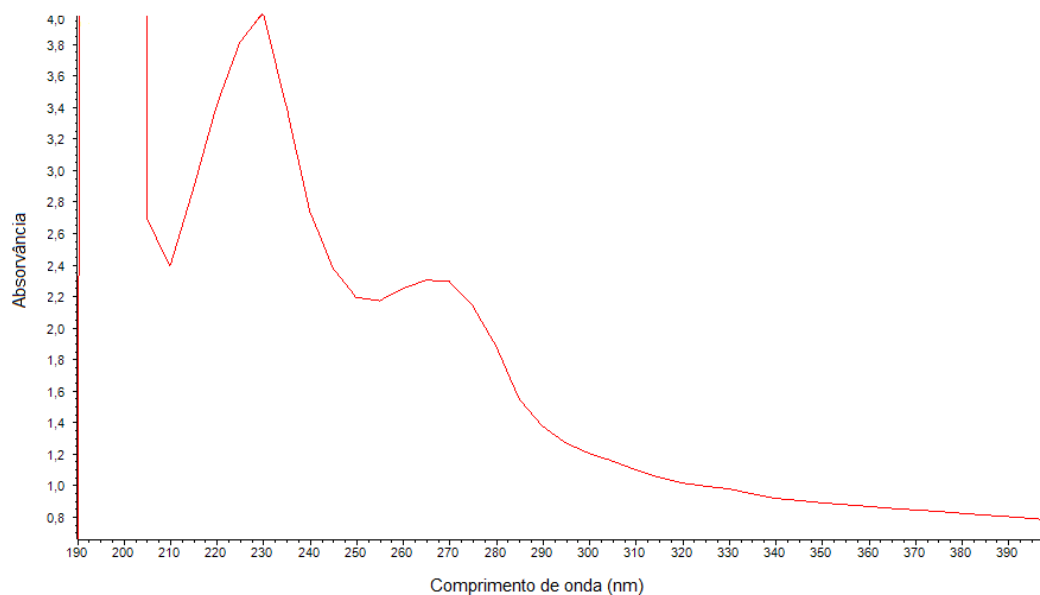


Figura A-4: Espectro obtido para a cera microcristalina na gama do UV.

---

<sup>2</sup> A designação 65/68 refere-se ao intervalo de especificação para o ponto de fusão da parafina.

De facto, é notório que existem semelhanças entre os espectros dos saturados das várias amostras fracionadas e os espectros da parafina 65/68 e da cera microcristalina. Tal indicia que, à partida, não estariam a sair outros componentes que não saturados.

Uma vez finalizada a eluição dos saturados, para verificar se os aromáticos presentes na secção superior da coluna estariam a ser eficazmente removidos por dissolução com pentano, a etapa de lavagem dos aromáticos foi também monitorizada por espectrofotometria UV-VIS. Nesta etapa, a norma sugere a utilização de cerca de 150 mL de pentano, no entanto, na primeira amostra fracionada (resíduo de vácuo), foram utilizados 350 mL de pentano, volume que se constatou ser insuficiente para realizar uma remoção eficaz dos aromáticos, dado que não se deixou de observar a saída de um líquido de coloração amarela, sinalizando a presença de aromáticos. Assim, uma vez que se verificou que não seria possível fazer uma boa eluição com volumes razoáveis de pentano, e para que os resultados fossem comparáveis, fixou-se o volume de solvente gasto nesta etapa em 200 mL. Na Figura A-5, relativa à formulação contendo 70% RA + 30% RVB *Roncador*, é possível observar que, aos 200 mL de pentano recolhido, o sinal está ainda longe do sinal do branco. De notar que se obtiveram espectros idênticos para as restantes amostras fracionadas.

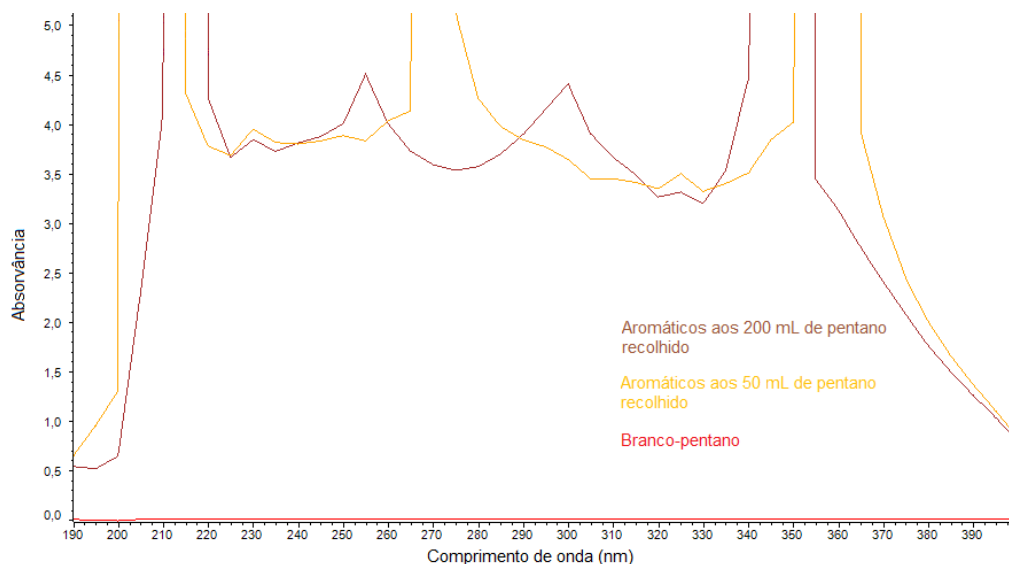


Figura A-5: Espectros obtidos na monitorização da eluição dos aromáticos da formulação contendo 70% RA + 30% RVB *Roncador*.

Adicionalmente, e para servirem de padrões de comparação, foram obtidos os espectros do óleo *Bright Stock* (Figura A-6) e do extrato do DAO (Figura A-7). Importa clarificar que o óleo



*Bright Stock* é constituído essencialmente por aromáticos e saturados<sup>3</sup>, enquanto que o extrato do DAO é uma mistura constituída maioritariamente por aromáticos, resultante do processo de extração de aromáticos da Fábrica de Óleos Base.

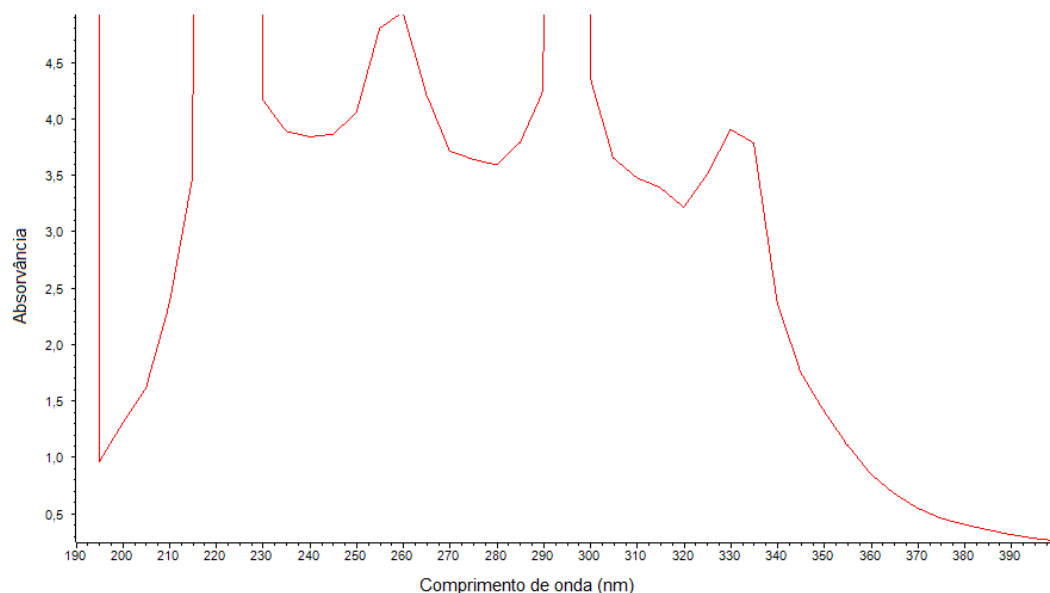


Figura A-6: Espectro, na gama do UV, do óleo *Bright Stock*.

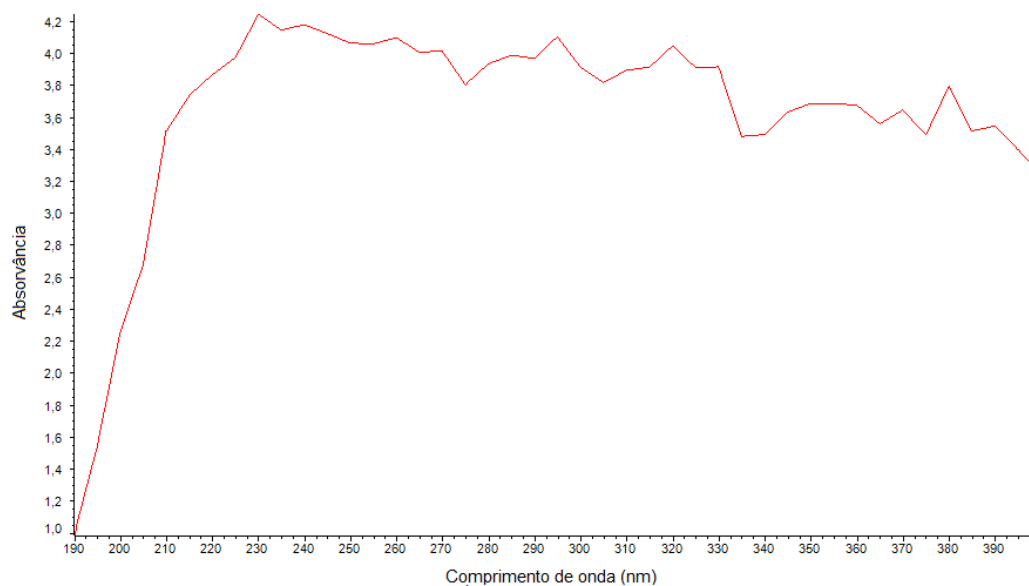


Figura A-7: Espectro do extrato do DAO, na gama do UV.

<sup>3</sup> De acordo com ensaios feitos anteriormente no Laboratório da Refinaria de Matosinhos, o óleo *Bright Stock* é constituído, aproximadamente, por 50% de aromáticos, 45% de saturados e 5% de resinas.

Comparando as Figuras A-5 a A-7, denota-se que o espectro obtido aos 200 mL de pentano recolhido, na eluição dos aromáticos da formulação com 70% RA + 30% RVB *Roncador*, se assemelha mais ao espectro do óleo *Bright Stock* do que ao do extrato do DAO. Tal indicia que na etapa em causa estariam a sair não só os aromáticos, mas também os restantes saturados que não foram devidamente removidos na eluição anterior. Para além disso, na eluição das resinas, realizada após a remoção dos aromáticos, terá ocorrido, certamente, a saída de aromáticos e saturados, que foram posteriormente contabilizados como resinas.

Para a eluição das resinas, o método sugere que se usem 250 mL de uma solução tolueno:acetona (1:1). No entanto, constatou-se que este volume era insuficiente, dado que no final da eluição se continuou a observar a saída de um líquido de coloração amarela acastanhada, que sinaliza a presença de resinas. Assim, foi fixada a utilização de 350 mL de pentano, embora nunca se tenha deixado de observar esta coloração no efluente, indiciando que as resinas continuavam a sair.

Perante a discussão efetuada neste anexo e a informação facultada pelas análises de  $^1\text{H}$  RMN, realizadas aos saturados, aromáticos e resinas do resíduo de vácuo e do resíduo de *visbreaker Roncador* (Secção 6.4), constata-se que, de facto, o método de fracionamento do betume utilizado neste trabalho (ASTM D 2007-11) produz resultados de fraca fiabilidade.